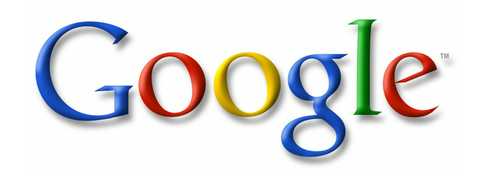


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

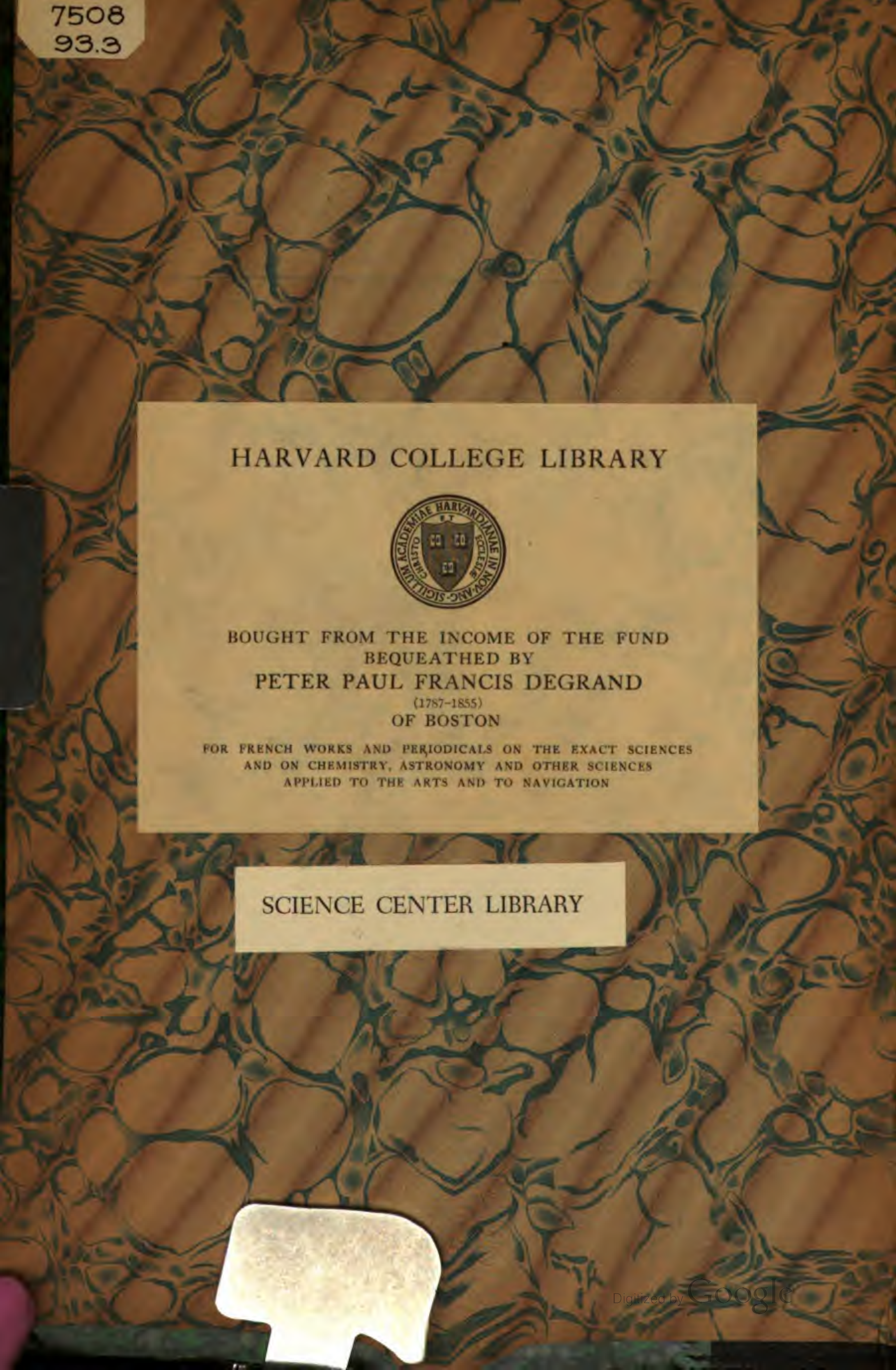
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

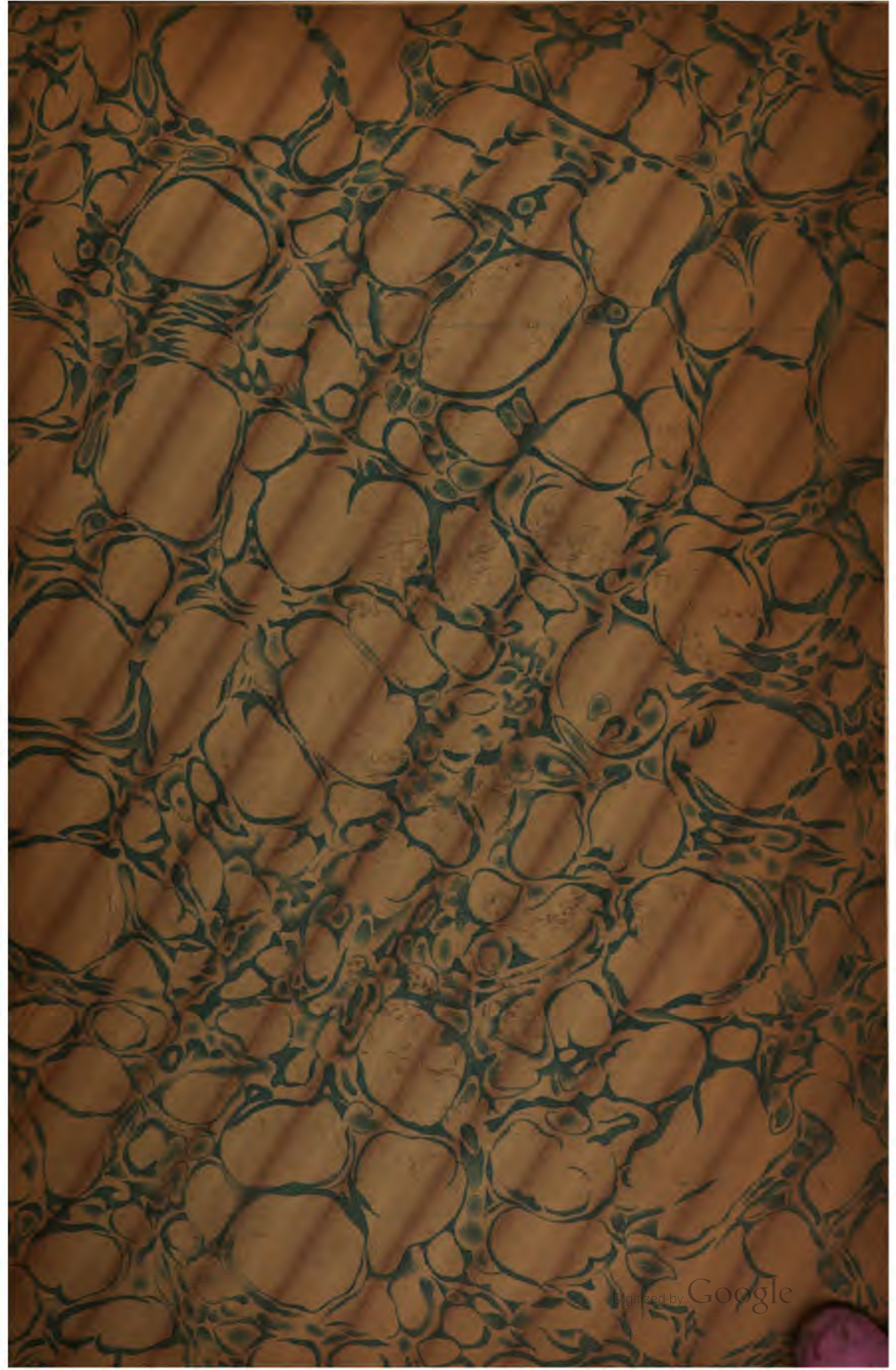
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Chem
7508
93.3

Digitized by Google



7508
93.3
HARVARD COLLEGE LIBRARY
BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787-1855)
OF BOSTON
FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION
SCIENCE CENTER LIBRARY
Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

INTRODUCTION

A LA

THÉORIE DES EXPLOSIFS.

Digitized by Google

Extrait du *Mémorial des Poudres et Salpêtres*, t. V.

Digitized by Google

INTRODUCTION

A LA

THÉORIE DES EXPLOSIFS,

PAR

M. E. SARRAU,

INGÉNIEUR EN CHEF DES POUDRES ET SALPÊTRES,
MEMBRE DE L'INSTITUT.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1893

(Tous droits réservés.)

Digitized by Google

Chem 7508.93.3

HARVARD COLLEGE
FEB 7 1921
LIBRARY

Degrand fund

Digitized by Google

INTRODUCTION

A LA

THÉORIE DES EXPLOSIFS,

PAR

M. E. SARRAU,
Ingénieur en chef des poudres et salpêtres,
Membre de l'Institut.

L'exposé suivant résume les notions de mécanique, de thermodynamique et de thermochimie qui semblent nécessaires pour une théorie complète des explosifs. Il représente, dans son état actuel, une partie des leçons professées à l'École d'application des poudres et salpêtres.

CHAPITRE PREMIER.

PRINCIPES DE MÉCANIQUE.

I. — Le travail des forces.

1. Définitions. — Le *travail élémentaire* d'une force est le produit de l'intensité de cette force par le déplacement infiniment petit de son point d'application et par le cosinus de l'angle compris entre la direction de la force et celle du déplacement.

Pour un déplacement fini du point d'application, on appelle

Digitized by Google

travail total d'une force l'intégrale de ses travaux élémentaires.

Le *travail d'un système de forces* est la somme des travaux de ces forces.

2. Théorème. — *Le travail de plusieurs forces appliquées à un point est égal au travail de leur résultante.*

En effet, soient F l'une des forces, R leur résultante, ds le déplacement élémentaire du point; on a, en projetant la résultante et les forces sur ds,

$$R\cos(R, ds) = \sum F\cos(F, ds),$$

et, en multipliant par ds,

$$R\cos(R, ds)\,ds = \sum F\cos(F, ds)\,ds.$$

ce qui établit le théorème pour le travail élémentaire; on passe au cas du travail total en prenant l'intégrale des deux membres.

3. Travail élémentaire en coordonnées rectangulaires. — Soient, par rapport à trois axes rectangulaires,

X, Y, Z les composantes d'une force F;
x, y, z les coordonnées de son point d'application;
dx, dy, dz les projections du déplacement ds de ce point.

L'expression $F\cos(F, ds)\,ds$ du travail élémentaire devient

$$F\left(\frac{X}{F}\frac{dx}{ds} + \frac{Y}{F}\frac{dy}{ds} + \frac{Z}{F}\frac{dz}{ds}\right)ds,$$

c'est-à-dire $X\,dx + Y\,dy + Z\,dz$. Il en résulte que le travail élémentaire d'un système de forces a pour expression

$$\sum (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz),$$

le $\sum$ s'étendant à toutes les forces du système.

4. Travail total. — Soient des points matériels en mouvement sous l'action de forces quelconques; le travail élémentaire de l'une de ces forces, pendant un temps infiniment petit dt, pou-

Digitized by Google

vant s'écrire

$$\left(X\frac{dx}{dt}+Y\frac{dy}{dt}+Z\frac{dz}{dt}\right)dt,$$

le travail total de cette force, depuis l'instant t_0 jusqu'à l'instant t_1, est donné par l'intégrale

$$\int_{t_0}^{t_1}\left(X\frac{dx}{dt}+Y\frac{dy}{dt}+Z\frac{dz}{dt}\right)dt,$$

et le travail total du système de forces a pour expression

$$\mathfrak{T}=\sum\int_{t_0}^{t_1}\left(X\frac{dx}{dt}+Y\frac{dy}{dt}+Z\frac{dz}{dt}\right)dt,$$

le $\sum$ s'étendant, comme précédemment, à toutes les forces du système.

En général, cette expression ne peut se calculer que lorsque l'on connaît le mouvement de tous les points; mais il est un cas, particulièrement important, où le travail total d'un système de forces se calcule directement sans qu'il soit nécessaire de connaître toutes les circonstances du mouvement. Ce cas se présente lorsque le système de forces considéré admet une *fonction*.

5. Fonction des forces. — Un système de forces peut être tel que le travail de ces forces, pour un déplacement infiniment petit des points d'application, soit la différentielle exacte d'une fonction $f(x, y, z, x', y', z', \ldots)$ des coordonnées de ces points considérées comme des variables indépendantes.

Dans ce cas, lorsque le système des points d'application passe d'un état à un autre, le travail total est égal à l'accroissement

$$f(x_1, y_1, z_1, x'_1, y'_1, z'_1, \ldots)-f(x_0, y_0, z_0, x'_0, y'_0, z'_0, \ldots),$$

ou simplement $f_1 - f_0$, les indices o et 1 se rapportant aux deux états considérés.

La fonction f des coordonnées, dont la variation mesure le travail, s'appelle la *fonction des forces*.

Cette fonction a pour dérivées partielles les composantes X, Y, Z de la force appliquée à chaque point x, y, z, car on doit avoir, quels que soient dx, dy, dz,

$$\sum(X\,dx+Y\,dy+Z\,dz)=\sum\left(\frac{\partial f}{\partial x}dx+\frac{\partial f}{\partial y}dy+\frac{\partial f}{\partial z}dz\right),$$

Digitized by Google

et cette équation entraîne les suivantes

$$X = \frac{\partial f}{\partial x}, \qquad Y = \frac{\partial f}{\partial y}, \qquad Z = \frac{\partial f}{\partial z},$$

qui ont lieu pour tous les points du système.

La fonction des forces, n'entrant dans le calcul que par ses dérivées, n'est définie qu'à une constante additive près, et l'on peut choisir cette constante de manière que la fonction ait une valeur arbitrairement donnée pour un état déterminé du système des points d'application.

6. Lorsque la fonction des forces est *uniforme*, c'est-à-dire n'a qu'une valeur pour chaque système de valeurs des variables, la différence $f_1 - f_0$ a une valeur bien déterminée, quels que soient les chemins parcourus par les points entre leurs positions initiale et finale. Il en résulte que *le travail des forces ne dépend que des états extrêmes et reste le même quelle que soit la série des états intermédiaires.*

En particulier, si le système de points revient à son état primitif, on a $f_1 = f_0$ et le travail est nul.

7. Potentiel. — L'usage a prévalu, dans les théories physiques, d'affecter du signe — la fonction dont la différentielle représente le travail élémentaire d'un système de forces; on écrit alors, pour l'un des points d'application du système,

$$X = -\frac{\partial U}{\partial x}, \qquad Y = -\frac{\partial U}{\partial y}, \qquad Z = -\frac{\partial U}{\partial z}.$$

La fonction U, qui est la fonction des forces prises avec le signe contraire, prend le nom de *potentiel.*

8. Forces centrales. — Un exemple de potentiel se présente dans le cas où les points mobiles agissent les uns sur les autres de telle sorte que l'action mutuelle de deux points se compose de deux forces, égales et opposées, appliquées à ces deux points suivant la droite qui les joint et dont l'intensité ne dépend que de leur distance.

En effet, soit r la distance de deux points m, m' et $\varphi(r)$ l'intensité de leur action mutuelle; désignons par x, y, z les coordonnées de m et par x', y', z' celles de m'.

Digitized by Google

En supposant que l'action mutuelle soit attractive, les composantes de la force appliquée au point m sont

$$X = \varphi(r)\frac{x'-x}{r}, \qquad Y = \varphi(r)\frac{y'-y}{r}, \qquad Z = \varphi(r)\frac{z'-z}{r},$$

et le travail élémentaire de cette force est

$$X\,dx + Y\,dx + Z\,dz = \frac{\varphi(r)}{r}[(x'-x)\,dx + (y'-y)\,dy + (z'-z)\,dz].$$

Les composantes de la force appliquée au point m' étant égales et opposées à X, Y, Z, le travail élémentaire correspondant est

$$X'\,dx' + Y'\,dy' + Z'\,dz' = -\frac{\varphi(r)}{r}[(x'-x)\,dx' + (y'-y)\,dy' + (z'-z)\,dz'].$$

En ajoutant ces deux expressions, on a le travail élémentaire de l'action mutuelle des deux points qui est

$$-\frac{\varphi(r)}{r}[(x'-x)(dx'-dx) + (y'-y)(dy'-dy) + (z'-z)(dz'-dz)].$$

Mais on a $r^2 = (x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2$ et, par suite, en différentiant,

$$r\,dr = (x'-x)(dx'-dx) + (y'-y)(dy'-dy) + (z'-z)(dz'-dz).$$

Donc le travail élémentaire est $-\varphi(r)dr$ et cette expression convient aussi, dans le cas d'une action répulsive, en considérant la fonction φ comme négative.

En posant $\psi(r) = \int \varphi(r)\,dr$, on a $\varphi(r)\,dr = d\psi(r)$; par suite, pour un ensemble de points, la somme des travaux élémentaires des actions mutuelles sera $-\sum d\psi(r)$, ou bien $-d\sum\psi(r)$, le $\sum$ s'étendant aux combinaisons deux à deux de tous les points du système.

L'expression $U = \sum\psi(r)$ est donc une fonction des coordonnées dont la différentielle totale, prise avec le signe contraire, représente le travail élémentaire du système des actions mutuelles ; c'est le potentiel de ce système.

9. Les forces de cette espèce jouent un rôle capital dans les

Digitized by Google

théories physiques; von Helmholtz leur a donné le nom de *forces centrales*.

Le potentiel d'un système de forces centrales ne dépend que des distances des points et il reprend la même valeur toutes les fois que ces distances deviennent les mêmes. Le travail d'un tel système est donc nul lorsque l'ensemble des points d'application part d'un état et y revient; pour que ce travail soit nul, il n'est même pas nécessaire que les points reviennent à leurs positions primitives; il suffit qu'ils conservent leurs positions relatives.

II. — La force vive.

10. Définition. — On appelle *force vive* d'un point matériel la moitié du produit de sa masse par le carré de sa vitesse.

La force vive d'un ensemble de points est la somme des forces vives de ces points.

11. Théorème de la force vive. — Considérons un système de points en mouvement sous l'action de forces quelconques. Si l'on désigne par m la masse de l'un des points et par x, y, z ses coordonnées, la force vive du système a pour valeur

$$\theta = \frac{1}{2}\sum m\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right],$$

le $\sum$ s'étendant à tous les points du système.

En prenant la dérivée par rapport au temps, il vient

$$\frac{d\theta}{dt} = \sum m\left(\frac{d^2x}{dt^2}\frac{dx}{dt} + \frac{d^2y}{dt^2}\frac{dy}{dt} + \frac{d^2z}{dt^2}\frac{dz}{dt}\right);$$

mais, si l'on désigne par X, Y, Z les composantes suivant les axes de la résultante de toutes les forces qui agissent sur le point m, les équations du mouvement de ce point sont

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X, \qquad m\frac{d^2y}{dt^2} = Y, \qquad m\frac{d^2z}{dt^2} = Z.$$

En tenant compte de ces équations, on obtient

$$\frac{d\theta}{dt} = \sum\left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)$$

ou

$$d\theta = \sum(X\,dx + Y\,dy + Z\,dz).$$

Digitized by Google

Le second membre de cette égalité représente le travail élémentaire de toutes les forces qui agissent sur le système. On a donc ce théorème : *L'accroissement de la force vive pendant un temps quelconque est égal au travail des forces pendant le même temps.*

Si donc on désigne par $\mathfrak{T}$ le travail des forces et par $\Delta\theta$ l'accroissement correspondant de la force vive, on a $\Delta\theta = \mathfrak{T}$.

12. Lorsque le système de toutes les forces appliquées admet un potentiel U, on a $\mathfrak{T} = -\Delta U$. Il en résulte $\Delta\theta = -\Delta U$, ou bien $\Delta(\theta + U) = 0$; donc *lorsque le système de toutes les forces admet un potentiel, la somme de la force vive et du potentiel reste constante pendant le mouvement.*

13. Si, de plus, la fonction U est uniforme, on a $\Delta U = 0$ lorsque le système matériel part d'un état et y revient. On a donc aussi $\Delta\theta = 0$, ce qui exprime que *la force vive est la même toutes les fois que le système passe par un même état.*

C'est en cela que consiste le principe de la conservation de la force vive.

14. Stabilité de l'équilibre. — Dans le cas où le système de toutes les forces admet un potentiel, on a encore ce théorème :

Tout état correspondant à un minimum du potentiel est un état d'équilibre stable.

On voit d'abord que, si le potentiel est un minimum, il y a équilibre. En effet, les valeurs correspondantes des dérivées partielles sont nulles; par suite, la résultante des forces appliquées à un point quelconque se réduit à zéro et ce point est en équilibre.

Pour démontrer que l'équilibre est stable, il faut établir que, si l'on abandonne le système à l'action des forces après avoir écarté infiniment peu tous les points de leur position d'équilibre et leur avoir donné des vitesses infiniment petites, les déplacements restent toujours infiniment petits.

Désignons par a la valeur du potentiel dans l'état d'équilibre; si l'on déplace infiniment peu le système, cette valeur devient $a + \varepsilon_0$, ε_0 étant infiniment petit et positif puisque a est un minimum.

Digitized by Google

Si l'on abandonne ensuite le système à l'action des forces après avoir communiqué à ses points des vitesses infiniment petites, il se met en mouvement et, après un certain temps, le potentiel est devenu $a + \varepsilon$. La somme de la force vive et du potentiel est constante (n° 12); si donc on désigne par θ_0 et θ les forces vives initiale et actuelle, on a $\theta + \varepsilon = \theta_0 + \varepsilon_0$ et, par suite, $\theta = \theta_0 + \varepsilon_0 - \varepsilon$; mais θ est positif, donc ε ne peut pas dépasser $\theta_0 + \varepsilon_0$ et reste infiniment petit. Il en résulte que les coordonnées diffèrent infiniment peu de celles qui correspondent à l'état d'équilibre et cet équilibre est stable.

15. Théorème de Villarceau. — En remarquant que l'on a identiquement

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - x\frac{d^2x}{dt^2}$$

avec deux relations analogues pour y et z, l'expression de la force vive

$$\theta = \frac{1}{2}\sum m\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]$$

peut être mise sous la forme

$$\theta = \frac{1}{4}\sum m\left[\frac{d^2(x^2)}{dt^2} + \frac{d^2(y^2)}{dt^2} + \frac{d^2(z^2)}{dt^2}\right] - \frac{1}{2}\sum m\left[x\frac{d^2x}{dt^2} + y\frac{d^2y}{dt^2} + z\frac{d^2z}{dt^2}\right].$$

En désignant par ρ la distance du point m à l'origine, on a $\rho^2 = x^2 + y^2 + z^2$; on a, de plus, les équations du mouvement de ce point :

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X, \qquad m\frac{d^2y}{dt^2} = Y, \qquad m\frac{d^2z}{dt^2} = Z.$$

Il en résulte la relation

$$\theta = \frac{1}{4}\frac{d^2}{dt^2}\sum m\rho^2 - \frac{1}{2}\sum(xX + yY + zZ)$$

qui constitue le théorème de Villarceau.

La quantité $\sum m\rho^2$ est le *moment polaire* par rapport à l'origine.

L'expression $-\frac{1}{2}\sum(xX + yY + zZ)$ est ce que Clausius a appelé le *viriel des forces*.

Digitized by Google

Avec ces dénominations, le théorème s'énonce comme il suit :

La force vive est égale au quart de la dérivée seconde du moment polaire plus le viriel des forces.

On peut mettre sous une forme très simple le viriel d'un système de forces centrales.

Considérons, dans cette hypothèse, l'action mutuelle de deux points m, m'. Avec les notations du n° 8, les composantes de l'action de m' sur m sont

$$X = \varphi(r)\frac{x'-x}{r}, \qquad Y = \varphi(r)\frac{y'-y}{r}, \qquad Z = \varphi(r)\frac{z'-z}{r},$$

et les composantes X', Y', Z' de l'action de m sur m' sont égales aux précédentes prises avec le signe contraire.

En formant $xX + yY + zZ + x'X' + y'Y' + z'Z'$, il vient

$$-\frac{\varphi(r)}{r}[(x'-x)^2 + (y'-y)^2 + (z'-z)^2] = -r\varphi(r).$$

Par suite, le viriel du système est

$$V = \frac{1}{2}\sum r\varphi(r),$$

le $\sum$ s'étendant aux combinaisons deux à deux de tous les points.

16. Théorème de Koenig. — Il existe une relation importante entre la force vive d'un système et celle de son mouvement par rapport à son centre de gravité. Cette relation résulte du théorème suivant :

La force vive d'un système est égale à la force vive de la masse entière du système concentrée à son centre de gravité plus la force vive du système dans son mouvement relatif à son centre de gravité.

Ce théorème sera utile dans la suite; nous en rappelons la démonstration.

Soient :

x, y, z les coordonnées d'un point quelconque du système par rapport à des axes fixes;

Digitized by Google

x_1, y_1, z_1 les coordonnées du même point par rapport à des axes parallèles menés par le centre de gravité;

x_0, y_0, z_0 les coordonnées du centre de gravité.

On a $x = x_0 + x_1, y = y_0 + y_1, z = z_0 + z_1$; la force vive du système a pour expression

$$\theta = \frac{1}{2}\sum m\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]$$

ou, en remplaçant x, y, z par leurs valeurs,

$$\begin{aligned}\theta = &\ \frac{1}{2}\sum m\left[\left(\frac{dx_0}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy_0}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz_0}{dt}\right)^2\right]\\ &+ \frac{1}{2}\sum m\left[\left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy_1}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz_1}{dt}\right)^2\right]\\ &+ \sum m\left[\frac{dx_0}{dt}\frac{dx_1}{dt} + \frac{dy_0}{dt}\frac{dy_1}{dt} + \frac{dz_0}{dt}\frac{dz_1}{dt}\right].\end{aligned}$$

Désignons par

V_0 la vitesse du centre de gravité;

M la masse du système;

θ_1 la force vive du mouvement relatif au centre de gravité.

On voit que la première ligne de l'expression θ se réduit à $\frac{1}{2}MV_0^2$; la seconde est égale à θ_1. On a de plus

$$\sum m\frac{dx_1}{dt} = \sum m\frac{dy_1}{dt} = \sum m\frac{dz_1}{dt} = 0;$$

donc la troisième ligne se réduit à zéro. On obtient, par suite, conformément à l'énoncé,

$$\theta = \frac{1}{2}MV_0^2 + \theta_1.$$

III. — L'énergie.

17. Définitions. — Imaginons que, parmi les forces qui agissent sur un système matériel, les unes soient regardées comme résultant d'actions extérieures, les autres comme dues aux actions mutuelles des points du système et supposons que celles-ci, dites *forces intérieures,* admettent un potentiel u.

Digitized by Google

L'introduction de la fonction u donne une forme nouvelle au théorème de la force vive. En effet, si l'on désigne par

$\mathfrak{T}_i$ le travail des forces intérieures,

$\mathfrak{T}_e$ le travail des forces extérieures,

le théorème de la force vive donne la relation $\Delta\theta = \mathfrak{T}_i + \mathfrak{T}_e$.

Mais on a $\mathfrak{T}_i = -\Delta u$; on peut donc écrire $\Delta\theta = -\Delta u + \mathfrak{T}_e$, ou $\Delta(\theta + u) = \mathfrak{T}_e$, ou bien enfin $\Delta H = \mathfrak{T}_e$, en posant $H = \theta + u$.

On peut adopter, pour désigner les quantités θ, u, H, les dénominations introduites par Rankine et appeler :

1° *Énergie cinétique,* la force vive θ;

2° *Énergie potentielle,* le potentiel u des forces intérieures;

3° *Énergie totale,* ou simplement *énergie,* la somme H des énergies cinétique et potentielle.

Le résultat exprimé par l'équation $\Delta H = \mathfrak{T}_e$ s'énonce alors comme il suit : *La variation de l'énergie est égale au travail des forces extérieures.*

Quand il n'y a pas de forces extérieures, la variation de l'énergie est égale à zéro, donc *l'énergie d'un système isolé est constante.*

C'est en cela que consiste le principe de la *conservation de l'énergie.*

18. Énergie potentielle. — Il importe de préciser la signification de la fonction u.

Admettons qu'il existe un état particulier du système matériel pour lequel la valeur u_0 de l'énergie potentielle soit un minimum absolu; dans cet état, le système, supposé soustrait à toute force extérieure, est en équilibre stable (n° **14**).

Si l'on imagine que le système parte d'un état quelconque et vienne à cet état d'équilibre, le travail des forces intérieures, pour ce déplacement, est égal à $u - u_0$. D'ailleurs, suivant une remarque déjà faite (n° **5**), l'énergie potentielle, qui est la fonction des forces intérieures changée de signe, n'est définie qu'à une constante additive près, et l'on peut choisir cette constante de manière que le minimum u_0 soit égal à zéro.

La fonction u est ainsi essentiellement positive et l'on peut dire

Digitized by Google

que *l'énergie potentielle d'un système dans un état quelconque représente le travail qu'effectuent les forces intérieures lorsqu'il passe de cet état à son état d'équilibre.*

Ce travail, essentiellement positif, est le plus grand que les seules forces intérieures puissent produire à partir de l'état considéré.

19. Les notions précédentes permettent de préciser le mode suivant lequel le travail se transmet par l'intermédiaire d'un système matériel.

Concevons que le système soit d'abord au repos, dans son état d'équilibre stable. Si on lui applique des forces extérieures, il se mettra en mouvement et, après un certain temps, son énergie totale, primitivement nulle, aura une valeur H égale au travail des forces extérieures.

Si l'on supprime alors les forces extérieures, l'énergie devient constante. Cette énergie se compose de deux parties positives, l'une cinétique, l'autre potentielle, dont la somme reste invariable. Ces deux parties se transforment l'une dans l'autre; quand l'une d'elles diminue, l'autre augmente d'une quantité égale.

Si l'on introduit enfin de nouvelles forces extérieures, de manière à ramener le système au repos, dans son état d'équilibre, son énergie passe de la valeur H à la valeur zéro. Le travail correspondant des forces extérieures est égal à $-H$ et, par suite, si ces forces émanent de corps extérieurs, le travail des réactions du système sur ces corps est égal à H.

On voit ainsi comment l'énergie totale d'un système représente le travail maximum que ce système puisse développer sur les corps extérieurs; elle représente sa puissance mécanique, ce qui justifie la dénomination adoptée. D'ailleurs, les deux parties de l'énergie, force vive et travail, jouant le même rôle, il était utile de donner à ces grandeurs une dénomination commune rappelant leur analogie mécanique.

20. Systèmes solidaires. — Lorsque les actions mutuelles sont des forces centrales (n° 8), il existe une relation fort simple entre les énergies potentielles de plusieurs systèmes et l'énergie potentielle de leur ensemble.

Soient A_1, A_2 deux systèmes entre les points desquels s'exercent

Digitized by Google

des forces centrales; si on les considère comme formant un système unique, l'énergie potentielle de ce système est la somme $u = \sum \psi(r)$ étendue aux combinaisons deux à deux de tous les points (n° 8). Or on peut combiner successivement deux points de A_1, deux points de A_2, un point de A_1 et un point de A_2. Les sommes correspondantes représentent : l'énergie potentielle u_1 du premier système, l'énergie potentielle u_2 du second système, le potentiel $u_{1,2}$ de l'un des systèmes sur l'autre.

On a donc $u = u_1 + u_2 + u_{1,2}$ et ce résultat s'étend à un nombre quelconque de systèmes solidaires; d'où ce théorème :

L'énergie potentielle de plusieurs systèmes est égale à la somme de leurs énergies potentielles plus les potentiels de leurs combinaisons deux à deux.

CHAPITRE II.

LES LOIS DES GAZ.

I. — Lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

21. Équation des gaz parfaits. — Les gaz et les vapeurs surchauffées tendent, quand on les dilate et quand on les échauffe, vers un état limite, dit *état gazeux parfait*, qui est caractérisé par les deux lois suivantes :

1° *La pression d'un gaz à température constante est proportionnelle à sa densité* (Loi de Mariotte);

2° *Tous les gaz ont le même coefficient de dilatation sous pression constante et ce coefficient est indépendant de la température et de la pression* (Loi de Gay-Lussac).

Ces deux lois sont exprimées par l'équation

$$pv = mk(1 + \alpha t) \tag{1}$$

qui existe entre le volume v d'un gaz, son poids m, sa température t et la pression p rapportée à l'unité de surface. α désigne le

Digitized by Google

coefficient de dilatation sous pression constante, égal à $\frac{1}{273}$ d'après les expériences de Regnault; k est un coefficient variable avec la nature du gaz.

22. Les gaz qui s'écartent le moins des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, dans les conditions ordinaires de température et de pression, sont l'hydrogène, l'azote, l'oxygène et l'oxyde de carbone. Les écarts sont même absolument négligeables tant que ces gaz ne sont pas soumis à des températures extrêmement basses et que la pression ne dépasse pas 4^{atm} ou 5^{atm}; mais, pour des pressions supérieures, les perturbations croissent rapidement, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Cailletet et de M. Amagat.

23. Volume spécifique. — En désignant par p_0 la pression atmosphérique normale et posant $k = p_0 v_0$, l'équation précédente peut s'écrire

$$pv = mp_0v_0(1 + \alpha t) \tag{2}$$

et, sous cette forme, on voit que v_0 est la valeur de v qui correspond aux valeurs $p = p_0$, $m = 1$, $t = 0$.

Cette constante, que l'on appelle *volume spécifique,* représente donc le volume de l'unité de poids du gaz à zéro ou sous la pression atmosphérique normale, dans le cas où ce gaz peut subir ces conditions de température et de pression sans cesser de satisfaire aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Le volume spécifique est l'inverse du *poids spécifique,* ou poids de l'unité de volume du gaz à zéro sous la pression p_0.

Le volume spécifique cesse d'avoir cette signification physique pour les gaz et les vapeurs qui n'atteignent l'état gazeux parfait qu'à des températures supérieures à zéro et sous des pressions inférieures à la pression atmosphérique normale. Sa définition résulte alors uniquement de l'équation à laquelle satisfait, à l'état limite, le gaz que l'on considère et il est nécessaire, pour avoir sa valeur numérique, de le déduire de l'équation (2) en déterminant par expériences, dans les conditions physiques où cette équation est applicable, un système de valeurs correspondantes des variables.

La détermination des volumes spécifiques, ou, ce qui revient au même, des densités des gaz et vapeurs, est d'une haute importance en chimie. Elle a été l'objet de recherches expérimentales de Gay-Lussac, Regnault, Dumas, Cahours; plus récemment,

Digitized by Google

H. Sainte-Claire Deville et M. Troost ont expérimenté sur des substances dont la vaporisation ne s'effectue qu'aux températures les plus élevées. Ces déterminations ont établi la loi des volumes spécifiques qui est la base de la théorie atomique.

II. — Loi des volumes spécifiques.

24. Volumes équivalents. — On appelle *volume équivalent* d'un corps le produit du volume spécifique de ce corps par son équivalent chimique.

Gay-Lussac a signalé le premier une loi de la plus haute importance, que toutes les déterminations expérimentales ont pleinement confirmée et qui s'énonce comme il suit :

Le volume équivalent d'un gaz est égal au produit d'une constante par l'un des nombres 1, 2, 4, 8.

On énonce encore ce crésultat, en himie, en disant que les densités des gaz ou vapeurs correspondent à 1, 2, 4, 8 volumes.

D'après cette loi, si l'on désigne par

v_0 le volume spécifique d'un gaz;
e son équivalent chimique;
h une constante dont la valeur ne dépend que des unités adoptées, on a la relation

$$ev_0 = ih, \tag{3}$$

i étant l'un des nombres 1, 2, 4, 8.

25. Les gaz et vapeurs se partagent en quatre groupes, d'après la valeur que, pour chacun d'eux, l'expérience conduit à assigner au nombre i; voici comment quelques corps, simples ou composés, se distribuent dans ces groupes avec le système d'équivalents adopté.

Valeur de i.	Désignation de la substance.	Formule.	Équivalent.
$i = 1$	Carbone (théorie)	C	6
	Oxygène	O	8
	Soufre (à 1000°)	S	16
	Sélénium	Se	40
	Tellure	Te	64
	Phosphore	Ph	31
	Arsenic	As	75

Digitized by Google

Valeur de i.	Désignation de la substance.	Formule.	Équivalent.
$i=2$	Hydrogène	H	1
	Azote	Az	14
	Chlore	Cl	35,5
	Brome	Br	80
	Iode	I	127
	Mercure	Hg	100
	Cadmium	Cd	56
	....		
	Eau	HO	9
	Hydrogène sulfuré	HS	17
	Acide sulfureux	SO^2	32
	Protoxyde d'azote	AzO	22
	Oxyde de carbone	CO	14
	Acide carbonique	CO^2	22
	Formène (gaz des marais)	CH^2	8
	Éthylène (gaz oléfiant)	C^2H^2	14
	Sulfure de carbone	CS^2	38
	Chlorure mercurique	$HgCl$	135,5
	Bromure mercurique	$HgBr$	180
	Alcool	C^2H^3O	23
	Éther sulfurique	C^4H^5O	37
	....		
$i=4$	Acide chlorhydrique	HCl	36,5
	Acide iodhydrique	HI	128
	Acide cyanhydrique	HCy	27
	Bioxyde d'azote	AzO^2	30
	Acide hypoazotique (à 183°)	AzO^4	46
	Ammoniaque	AzH^3	17
	Hydrogène phosphoré	PhH^3	34
	Hydrogène arsénié	AsH^3	78
	Chlorure mercureux	Hg^2Cl	235,5
	Bromure mercureux	Hg^2Br	280
	....		
$i=8$	Chlorhydrate d'ammoniaque	AzH^4Cl	53,5
	Hydrate de chloral	$C^4H^3ClO^4$	94,5
	....		

L'existence de corps appartenant au quatrième groupe a été révoquée en doute. Dans presque tous les cas de ce genre, on a cherché à établir que le corps était décomposé à la température où l'on cherche à évaluer son volume spécifique; dans cette hypothèse, on opérerait non pas sur le corps lui-même, mais sur le mélange des produits de sa décomposition.

Cette décomposition a pu être démontrée dans un certain nombre

Digitized by Google

de cas, notamment pour le bromhydrate d'amylène et le perchlorure de phosphore; mais pour d'autres corps, tels que le chlorhydrate d'ammoniaque et l'hydrate de chloral, les affirmations des expérimentateurs restent contradictoires. La question de savoir si certains corps composés existent à l'état gazeux, avec le volume équivalent 8, est donc encore en discussion.

26. Hypothèse d'Avogadro et d'Ampère. — Avogadro et Ampère ont admis, d'après les lois qui régissent les combinaisons des gaz, que des volumes égaux de tous les gaz parfaits, à la même température et sous la même pression, contiennent le même nombre de molécules.

Cette hypothèse conduit à une interprétation remarquable de la loi qui lie les volumes spécifiques et les équivalents. En effet, en désignant par m, m' les poids de deux gaz occupant un même volume v, à la même température t et sous la même pression p, on a, d'après l'équation (2),

$$mv_0 = m'v'_0,$$

v_0 et v'_0 étant les volumes spécifiques des deux gaz. Mais, par hypothèse, le volume v renferme le même nombre de molécules de chacun de ces gaz; les poids m et m' sont donc proportionnels aux poids respectifs ϖ et ϖ' de ces molécules. On a donc

$$\frac{m}{\varpi} = \frac{m'}{\varpi'}$$

et, par suite,

$$\varpi v_0 = \varpi' v'_0.$$

L'hypothèse conduit donc à admettre que *le volume spécifique d'un gaz est en raison inverse de son poids moléculaire.*

Revenons maintenant à la relation (3) qui est l'expression de la deuxième loi de Gay-Lussac. Le volume spécifique est, d'après cette loi, en raison inverse de $\frac{e}{i}$; il est, d'après l'hypothèse, en raison inverse du poids moléculaire; donc le poids moléculaire est en raison directe de $\frac{e}{i}$.

27. Poids moléculaires. — Ce résultat, subordonné à la réalité de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, fixe les valeurs relatives des poids moléculaires des corps à l'état gazeux; il suffit,

Digitized by Google

pour avoir ces valeurs, de multiplier respectivement par 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ les équivalents des corps appartenant au premier, au second, au troisième, au quatrième des groupes formant le tableau du n° **25**.

On peut aussi, puisqu'il ne s'agit que de valeurs relatives, multiplier les équivalents par les nombres 4, 2, 1, $\frac{1}{2}$. Cette échelle de multiplicateurs est celle que l'on adopte pour établir la théorie atomique, en excluant le multiplicateur $\frac{1}{2}$ comme ne répondant pas à un état réel des corps. Dans cette hypothèse, les poids moléculaires et les équivalents se confondent pour les corps du troisième groupe. Les poids moléculaires des corps du deuxième groupe sont H^2, Az^2, Cl^2, ... Les poids moléculaires des corps du premier groupe sont C^4, O^4, S^4, ...

28. Poids atomiques. — La théorie atomique introduit, en outre, la notion de *poids atomique;* voici quelques détails à ce sujet.

Les molécules de l'hydrogène et du chlore étant H^2 et Cl^2, la molécule de l'acide chlorhydrique est HCl. On peut donc considérer celle-ci comme constituée par une demi-molécule d'hydrogène et une demi-molécule de chlore. D'ailleurs, en excluant les corps du quatrième groupe, il n'existe aucun gaz dans la molécule duquel il entre une quantité d'hydrogène moindre que H et une quantité de chlore moindre que Cl.

On exprime ce fait en disant que H et Cl sont les *poids atomiques* de l'hydrogène et du chlore, et, les poids moléculaires de ces corps étant doubles des poids atomiques, on dit que leurs molécules sont *diatomiques*.

29. L'examen des gaz composés conduit de même à considérer comme diatomiques les molécules des corps : carbone, oxygène, soufre, azote, brome, iode et à attribuer les symboles C^2, O^2, S^2, Az, Br, I à leurs poids atomiques.

La molécule du phosphore a pour symbole Ph^4 et la quantité Ph est celle qui entre dans une molécule d'hydrogène phosphoré; on peut donc adopter Ph comme poids atomique et considérer la molécule comme *tétratomique*. Un résultat analogue s'applique à l'arsenic.

La molécule du mercure gazeux est Hg^2 et la quantité représentée par ce symbole est précisément celle qui entre dans la mo-

Digitized by Google

lécule, soit du chlorure mercurique Hg^2Cl^2, soit du chlorure mercureux Hg^2Cl. Ce fait conduit à considérer la molécule du mercure comme *monoatomique* et à représenter par Hg^2 le poids atomique de ce corps.

30. En résumé, l'interprétation, suivant la théorie atomique, des données numériques fournies par la mesure des densités des gaz et vapeurs conduit à présenter comme il suit la corrélation entre les équivalents, les poids moléculaires et les poids atomiques de quelques corps simples :

Désignation de la substance.	Équivalent.	Poids moléculaire.	Poids atomique.
Hydrogène	H	H^2	H
Azote	Az	Az^2	Az
Chlore	Cl	Cl^2	Cl
Brome	Br	Br^2	Br
Iode	I	I^2	I
Carbone	C	C^4	C^2
Oxygène	O	O^4	O^2
Soufre	S	S^4	S^2
Phosphore	Ph	Ph^4	Ph
Arsenic	As	As^4	As
Mercure	Hg	Hg^2	Hg^2

Cette corrélation serait modifiée si l'on admettait l'existence, à l'état gazeux, des corps du quatrième groupe à volume équivalent 8. En effet, le poids moléculaire de l'hydrogène étant H^2, les poids moléculaires du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'hydrate de chloral seraient représentés par les formules $Az^{\frac{1}{2}}H^2Cl^{\frac{1}{2}}$ et $CH^{\frac{3}{2}}Cl^{\frac{1}{2}}O^2$. On serait donc conduit à admettre $H^{\frac{1}{2}}$, $Cl^{\frac{1}{2}}$, $Az^{\frac{1}{2}}$ comme poids atomiques de l'hydrogène, du chlore et de l'azote, dont les molécules seraient ainsi tétratomiques, comme celles du phosphore et de l'arsenic.

Les données relatives aux densités gazeuses ne suffisant pas à la détermination des poids atomiques des corps autres que ceux qui figurent au tableau précédent, on a eu recours à d'autres considérations; on a fait intervenir notamment la loi des chaleurs spécifiques des corps à l'état solide.

Nous renvoyons aux traités spéciaux pour les détails d'une

Digitized by Google

théorie à laquelle nous n'empruntons que les notions élémentaires qui peuvent être de quelque utilité à l'objet particulier de cet ouvrage.

31. Volumes moléculaires. — On appelle *volume moléculaire* d'un gaz le produit de son volume spécifique par son poids moléculaire.

Il résulte de la loi des volumes équivalents, interprétée suivant l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, que le volume moléculaire des gaz est une constante.

Si donc on désigne par v_0 le volume spécifique, par ϖ le poids moléculaire, par h une constante, on a la relation

$$\varpi v_0 = h. \tag{4}$$

En supposant égal à 2 le poids moléculaire de l'hydrogène, la valeur de h est le double du volume spécifique de l'hydrogène qui est 11160, le litre et le kilogramme étant pris pour unités.

Par suite, le volume spécifique d'un gaz quelconque est donné par la formule

$$v_0 = \frac{22320}{\varpi}.$$

Nous rappelons que la valeur de ϖ s'obtient en multipliant par 4, 2, 1, $\frac{1}{2}$, les quatre groupes d'équivalents compris dans le tableau du n° 25.

32. Formules chimiques. — La composition d'un corps gazeux peut être représentée par la formule de sa molécule, soit en équivalents, soit en poids moléculaires, soit en poids atomiques des éléments.

Soit, par exemple, une substance organique dont la molécule est représentée, en équivalents, par la formule $C^p H^q O^r Az^s$.

En mettant en évidence les poids moléculaires des éléments, cette formule devient

$$(C^4)^{\frac{p}{4}} (H^2)^{\frac{q}{2}} (O^4)^{\frac{r}{4}} (Az^2)^{\frac{s}{2}},$$

et, en mettant en évidence les poids atomiques des éléments,

$$(C^2)^{\frac{p}{2}} H^q (O^2)^{\frac{r}{2}} Az^s.$$

Digitized by Google

L'usage a prévalu, dans la théorie atomique, de représenter les poids atomiques par les symboles mêmes qui avaient été adoptés pour les équivalents. On écrit ainsi C, O, S, au lieu de C^2, O^2, S^2, de sorte que les formules $C^pH^qO^rAz^s$ et $\overset{p}{C^{\overline{2}}}H^q\overset{r}{O^{\overline{2}}}Az^s$ représentent la même substance, dans le système des équivalents et dans celui des poids atomiques.

La confusion qui en résulte disparaîtrait si, conformément à une notation proposée par quelques chimistes, on convenait de représenter un poids atomique double de l'équivalent par le signe de cet équivalent *barré* et d'écrire Ꞓ, Θ, S̶, au lieu de C^2, O^2, S^2.

33. Lorsque la composition d'un gaz, dont le poids moléculaire est ϖ, est exprimée avec les poids moléculaires ϖ_1, ϖ_2, ... des composants, sous la forme $\varpi_1^{n_1}\varpi_2^{n_2}\ldots$, les exposants n_1, n_2, ... ont une signification qu'il importe de préciser.

La formule signifie que les poids $n_1\varpi_1$, $n_2\varpi_2$, ... des composants forment le poids ϖ du composé; si donc on désigne par u et u_1, u_2, ... les volumes que le composé et les composants occuperaient à zéro sous la pression normale, on a

$$u = \varpi v_0, \qquad u_1 = n_1\varpi_1 v_1, \qquad u_2 = n_2\varpi_2 v_2, \qquad \ldots,$$

v_0, v_1, v_2, ... étant les volumes spécifiques du composé et des éléments. Mais, d'après la relation (4) du n° 31, les produits ϖv_0, $\varpi_1 v_1$, $\varpi_2 v_2$, ... ont la même valeur h; donc les nombres n_1, n_2, ... représentent les volumes des composants formant un volume du composé égal à l'unité.

L'excès de la somme $n_1 + n_2 + \ldots$ sur l'unité mesure la condensation due à la combinaison.

III. — Lois des chaleurs spécifiques.

34. Définitions. — Soit dq la quantité de chaleur nécessaire pour accroître de dt, sans changer le volume, la température de l'unité de poids d'un corps; le coefficient différentiel $c = \frac{dq}{dt}$ est ce que l'on appelle la *chaleur spécifique à volume constant*.

Digitized by Google

Le coefficient analogue c', relatif au cas où l'on échauffe le corps en laissant la pression constante, s'appelle la *chaleur spécifique à pression constante*.

35. On considère aussi des chaleurs spécifiques *moyennes* entre deux températures t_0, t_1, dont les valeurs s'obtiennent en divisant par l'accroissement $t_1 - t_0$ la quantité de chaleur q absorbée par l'unité de poids du corps lorsque sa température passe de t_0 à t_1.

Ces chaleurs spécifiques moyennes, comme les chaleurs spécifiques vraies c et c', peuvent être considérées à volume constant ou à pression constante.

Supposons, par exemple, que l'on opère à volume constant. La quantité de chaleur absorbée, de t_0 à t_1, est $q = \int_{t_0}^{t_1} c\,dt$; on a aussi $q = c_m(t_1 - t_0)$, c_m étant la chaleur spécifique moyenne correspondante. Par suite

$$\int_{t_1}^{t_0} c\,dt = c_m(t_1 - t_0).$$

La limite inférieure t_0 est souvent égale à 0; la quantité de chaleur q absorbée par l'unité de poids du corps à volume constant, lorsque sa température passe de 0 à une valeur quelconque t, a alors pour expression, soit $\int_0^t c\,dt$ quand on se sert de la chaleur spécifique vraie, soit $c_m t$ quand on se sert de la chaleur spécifique moyenne. On a donc les relations

$$\int_0^t c\,dt = c_m t, \qquad c = \frac{d(c_m t)}{dt}.$$

Les chaleurs spécifiques à pression constante donnent des relations analogues.

36. Chaleur spécifique a pression constante. — L'ensemble des déterminations expérimentales faites entre les limites, de 1^{atm} à 12^{atm} pour la pression et de $-20°$ à $+210°$ pour la température, conduit à admettre que :

Digitized by Google

1° La chaleur spécifique à pression constante des gaz simples ou composés sans condensation est indépendante de la pression et de la température;

2° La chaleur spécifique des autres gaz composés est indépendante de la pression et croît avec la température.

37. Rapport des chaleurs spécifiques. — Le rapport $n = \frac{c'}{c}$ peut être déterminé directement, notamment par la mesure de la vitesse du son, sans qu'il soit nécessaire de déterminer séparément c' et c. Il résulte de cette détermination que :

1° Pour les gaz simples ou composés sans condensation, ce rapport a une même valeur $n = 1,41$, indépendante de la température et de la pression;

2° Pour les autres gaz composés, ce rapport a une valeur inférieure à 1,41, variable avec la nature du gaz et décroissante lorsque la température s'élève.

38. Chaleur spécifique a volume constant. — La détermination directe de la chaleur spécifique des gaz à volume constant est à peu près impraticable dans les conditions ordinaires des mesures calorimétriques, mais on peut la déduire de la valeur de c' quand on connaît la valeur de n. On devrait donc conclure de l'invariabilité de c' et n, constatée dans des limites assez étendues de température et de pression, que la chaleur spécifique à volume constant des gaz simples ou composés sans condensation est indépendante de la température et de la pression.

MM. Mallard et Le Chatelier, ainsi que MM. Berthelot et Vieille, suivant une méthode spéciale fondée sur la mesure des pressions développées en vase clos par des mélanges détonants, ont trouvé que la chaleur spécifique à volume constant des gaz H, Az, O, CO augmente sensiblement quand on passe de la température ordinaire à des températures très élevées, telles que 3000° ou 4000°. Pour des gaz composés, comme l'acide carbonique et la vapeur d'eau, cet accroissement est tel que la chaleur spécifique est à peu près doublée lorsque la température passe de 0° à 2000°.

Il est possible toutefois que, dans ces expériences, les valeurs trouvées pour les chaleurs spécifiques soient accrues par l'effet du

Digitized by Google

refroidissement et de la dissociation des gaz, de telle sorte que les coefficients obtenus, n'ayant plus la signification physique habituelle, représentent seulement des chaleurs spécifiques apparentes propres à calculer les effets que les mélanges détonants sont susceptibles de produire dans des conditions similaires de celles qui ont servi à la détermination des coefficients.

39. Chaleurs moléculaires. — On appelle *chaleur moléculaire* d'un gaz le produit de sa chaleur spécifique par son poids moléculaire. Les données expérimentales conduisent à admettre :

1° Que la chaleur moléculaire à pression constante a une même valeur k', indépendante de la pression et de la température, pour les gaz simples ou composés sans condensation;

2° Qu'elle est supérieure à k' pour les autres gaz et vapeurs, variable avec la nature du corps, d'autant plus grande que sa constitution moléculaire est plus complexe et qu'elle croît avec la température.

En supposant égal à 2 le poids moléculaire de l'hydrogène, la valeur de k se confond avec le double de la chaleur spécifique de ce gaz qui est 3,41. On admettra donc, à l'état limite, pour un gaz simple ou composé sans condensation, dont le poids moléculaire est ϖ, la relation $\varpi c' = k'$, avec $k' = 6{,}82$ (Loi de Delaroche et Bérard).

Pour les mêmes gaz, le rapport des deux chaleurs spécifiques ayant la même valeur 1,41, il en résulte que leur chaleur moléculaire à volume constant a une même valeur K sensiblement indépendante du volume et de la température.

La valeur de K, obtenue en divisant celle de K' par 1,41, est 4,84.

D'après MM. Mallard et Le Chatelier, la chaleur moléculaire des gaz H, Az, O, CO n'est pas constante; elle est une fonction de la température dont la variation est sensible quand on passe de zéro à une température très élevée telle que 3000° ou 4000°; de plus, cette fonction est la même pour les quatre gaz. Ce dernier résultat, qui est fort important, est confirmé par les expériences de MM. Berthelot et Vieille. Il est d'ailleurs possible que ces conclusions se rapportent, non aux chaleurs spécifiques vraies, mais à des chaleurs spécifiques apparentes dont les valeurs compren-

Digitized by Google

nent l'effet du refroidissement qui a pu se produire dans les expériences.

IV. — Lois des mélanges gazeux.

40. Loi des volumes spécifiques. — Le volume spécifique d'un mélange de gaz est la moyenne composée des volumes spécifiques des gaz mélangés.

Ainsi, si l'on suppose que m_1, m_2, ... soient les quantités pondérales de divers gaz qui constituent l'unité de poids d'un mélange et que v_1, v_2, ... soient les volumes respectifs de ces gaz, le volume spécifique du mélange est

$$v_0 = m_1 v_1 + m_2 v_2 + \dots \tag{5}$$

De cette loi résulte la conséquence suivante : supposons que les gaz soient pris dans des conditions de température et de pression telles que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac leur soient applicables. On a, en appliquant l'équation (2) du n° 23 à l'unité de poids du mélange,

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t),$$

et, en remplaçant v_0 par sa valeur (5),

$$pv = m_1 p_0 v_1 (1 + \alpha t) + m_2 p_0 v_2 (1 + \alpha t) + \dots \tag{6}$$

Mais si l'on désigne par p_1, p_2, ... les pressions respectives des quantités m_1, m_2, ... des divers gaz occupant séparément le volume v à la température t, on a les relations

$$p_1 v = m_1 p_0 v_1 (1 + \alpha t), \qquad p_2 v = m_2 p_0 v_2 (1 + \alpha t) \dots \tag{7}$$

Par suite, l'équation (6) se réduit à la suivante :

$$p = p_1 + p_2 + \dots,$$

qui exprime que la pression d'un mélange de gaz est la somme des pressions que produiraient les gaz si chacun d'eux occupait seul, à la même température, le volume entier du mélange.

41. Loi des chaleurs spécifiques. — La chaleur spécifique (à pression constante ou à volume constant) d'un mélange de gaz est

Digitized by Google

la moyenne composée des chaleurs spécifiques des gaz mélangés. Cette loi donne lieu aux formules

$$(8) \qquad \begin{cases} c' = m_1 c'_1 + m_2 c'_2 + \dots \\ c = m_1 c_1 + m_2 c_2 + \dots, \end{cases}$$

analogues à la formule (5).

CHAPITRE III.

THERMODYNAMIQUE DES GAZ PARFAITS.

42. La chaleur dilate les corps et modifie leur état physique ou chimique. L'étude des transformations thermiques et de leurs rapports avec les phénomènes mécaniques qui les accompagnent constitue la thermodynamique.

On supposera, dans ce chapitre, que le corps dont on suit la transformation est un gaz parfait; les résultats obtenus dans ce cas particulier serviront d'introduction aux principes généraux dont l'exposé fait l'objet du chapitre IV.

43. Équation caractéristique. — L'étude des gaz montre que, dans des conditions physiquement réalisables, il existe des corps qui suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, et dont les chaleurs spécifiques c, c' sont constantes; on les appelle *gaz parfaits*.

En appliquant à l'unité de poids d'un gaz parfait l'équation (2) du n° 23, on a la relation $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$, dite *équation caractéristique*. En remplaçant α par sa valeur $\frac{1}{273}$, désignant par T le binôme $273 + t$ et posant

$$(9) \qquad R = \frac{p_0 v_0}{273},$$

cette équation peut s'écrire

$$(10) \qquad pv = RT.$$

Digitized by Google

La quantité $T = 273 + t$ est ce que l'on appelle la *température absolue;* son emploi simplifie les formules. Les quantités t et T paraîtront quelquefois dans les mêmes formules; leur différence est constante et, par suite, leurs différentielles sont égales; on pourra donc employer indifféremment la notation dt ou dT pour représenter l'accroissement infiniment petit de la température.

44. Expression de la quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire. — On déduit de l'équation (10) les conséquences suivantes :

1° Si, la pression restant constante, le volume v varie de dv, la température éprouve une variation correspondante $\frac{p\,dv}{R}$ et, par suite, le gaz a reçu une quantité de chaleur $\frac{c'p\,dv}{R}$, c' étant la chaleur spécifique à pression constante;

2° Si, le volume restant constant, la pression p varie de dp, la température éprouve une variation correspondante $\frac{v\,dp}{R}$ et, par suite, le gaz a reçu une quantité de chaleur $\frac{cv\,dp}{R}$, c étant la chaleur spécifique à volume constant;

3° Si le volume et la pression s'accroissent simultanément de dv et dp, le gaz reçoit une quantité de chaleur

$$dq = \frac{c'p}{R}\,dv + \frac{cv}{R}\,dp. \tag{11}$$

On a d'ailleurs, en différentiant l'équation (10),

$$p\,dv + v\,dp = R\,dt. \tag{12}$$

En éliminant successivement dp et dv entre les équations (11) et (12), il vient

$$dq = c\,dt + \frac{c' - c}{R}\,p\,dv, \tag{13}$$

$$dq = c'\,dt - \frac{c' - c}{R}\,v\,dp. \tag{14}$$

Enfin, en tenant compte de l'équation (10), les relations (13),

Digitized by Google

(14) et (11) conduisent à ces trois expressions

$$(15)\qquad \begin{cases} dq = c\,dt + (c' - c)\mathrm{T}\dfrac{dv}{v}, \\ dq = c'\,dt - (c' - c)\mathrm{T}\dfrac{dp}{p}, \\ dq = \dfrac{c'p}{\mathrm{R}}\,dv + \dfrac{cv}{\mathrm{R}}\,dp, \end{cases}$$

dans lesquelles (t, v), (t, p), (v, p) sont respectivement considérés comme les deux variables indépendantes dont les valeurs déterminent l'état du corps.

45. Expression de la quantité de chaleur absorbée dans une transformation finie. — En appelant x, y deux quelconques des trois variables t, v, p, les expressions (15) sont de la forme $\mathrm{P}\,dx + \mathrm{Q}\,dy$, P et Q désignant des fonctions des variables x, y. La quantité de chaleur absorbée dans une transformation finie, portant le corps d'un état à un autre état quelconque, est représentée par l'intégrale

$$q = \int (\mathrm{P}\,dx + \mathrm{Q}\,dy),$$

étendue à la série des états intermédiaires.

Dans les intégrations de ce genre, deux cas sont à considérer :

1° Si les fonctions P, Q sont telles que l'on ait $\dfrac{\partial \mathrm{P}}{\partial y} = \dfrac{\partial \mathrm{Q}}{\partial x}$, il existe une fonction $\varphi(x, y)$ dont $\mathrm{P}\,dx + \mathrm{Q}\,dy$ est la différentielle totale. La quantité q est alors égale à l'accroissement de la fonction φ, lorsque les variables x, y passent des valeurs initiales aux valeurs finales. Par suite, si la fonction φ est uniforme, la valeur de q ne dépend que des valeurs extrêmes des variables; elle reste la même, quelle que soit la série des valeurs intermédiaires. En particulier, q est égal à zéro, si les variables reviennent à leurs valeurs initiales.

2° Si la condition $\dfrac{\partial \mathrm{P}}{\partial y} = \dfrac{\partial \mathrm{Q}}{\partial x}$ n'est pas remplie, il n'existe pas de fonction dont $\mathrm{P}\,dx + \mathrm{Q}\,dy$ soit la différentielle. Pour avoir la valeur de l'intégrale, lorsque les variables passent des valeurs x_0, y_0 aux valeurs x_1, y_1, il est alors nécessaire d'établir une

Digitized by Google

relation entre x et y. En posant $y = f(x)$, d'où $dy = f'(x)\,dx$, on a

$$q = \int [P + Q\,f'(x)]\,dx;$$

P et Q, fonctions de x, y, deviennent fonctions de x seulement, si l'on y remplace y par $f(x)$. On est donc ramené à l'intégration d'une fonction différentielle de la seule variable x, et la valeur de l'intégrale, qui se présente sous la forme

$$q = \int_{x_0}^{x_1} \psi(x)\,dx,$$

dépend de la relation qui lie x et y entre les valeurs extrêmes de ces variables.

46. Cela posé, il résulte des formules (13) que l'expression de dq, correspondant à la transformation élémentaire d'un gaz parfait, *n'est pas une différentielle exacte*. Car, si l'on considère, par exemple, la troisième expression de dq, il faudrait, pour qu'elle fût une différentielle exacte, que la dérivée de $\frac{c'p}{R}$ par rapport à p fût égale à la dérivée de $\frac{c'v}{R}$ par rapport à v; or, si l'on admet que c', c soient des constantes, cette condition se réduit à l'égalité $c' = c$, qui n'a pas lieu, puisque $\frac{c'}{c} = 1{,}41$.

Par suite de cette circonstance, la quantité de chaleur absorbée dans une transformation quelconque ne dépend pas seulement des états extrêmes du corps; elle dépend aussi de la série des états intermédiaires.

47. Transformations isothermiques. — La transformation d'un corps dont la température reste constante est dite *isothermique*. Dans la transformation isothermique d'un gaz parfait, on a, d'après la première équation (15),

$$dq = (c' - c)\,T\,\frac{dv}{v}.$$

La quantité de chaleur absorbée par une transformation isothermique, dans laquelle la valeur de v passe de v_1 à v_2, est don-

Digitized by Google

née par l'intégrale

$$q = (c' - c)\mathrm{T}\int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = (c' - c)\mathrm{T}\, l\left(\frac{v_2}{v_1}\right),$$

en désignant par l le logarithme népérien.

On a, de même,

$$q = (e' - c)\mathrm{T}\, l\left(\frac{p_1}{p_2}\right),$$

p_1 et p_2 étant les pressions initiale et finale.

48. Transformations adiabatiques. — La transformation d'un corps qui n'absorbe ou ne dégage pas de chaleur est dite *adiabatique*. Les lois qui régissent la transformation adiabatique d'un gaz parfait résultent des équations (15); en y faisant $dq = 0$ et posant $n = \frac{c'}{c}$, ces équations deviennent

$$\frac{dt}{\mathrm{T}} + (n - 1)\frac{dv}{v} = 0,$$

$$\frac{dt}{\mathrm{T}} + \frac{1 - n}{n}\frac{dp}{p} = 0,$$

$$n\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0,$$

et l'on a, par intégration, ces trois relations

(16) $$\mathrm{T}v^{n-1} = \mathrm{C}_1, \qquad \mathrm{T}p^{\frac{1-n}{n}} = \mathrm{C}_2, \qquad pv^n = \mathrm{C}_3,$$

dans lesquelles C_1, C_2, C_3 désignent des constantes arbitraires.

En désignant par les indices 1 et 2 deux systèmes de valeurs des variables T, v, p, il résulte des équations (16) que l'on a, dans une transformation adiabatique,

(17) $$\frac{\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{n-1}, \qquad \frac{\mathrm{T}_2}{\mathrm{T}_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}, \qquad \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^n.$$

Ces formules permettent de calculer l'accroissement ou la diminution de température et de pression résultant d'une compression ou d'une dilatation données, lorsque l'opération s'effectue sans gain ni perte de chaleur.

49. Équivalence de la chaleur et du travail. — L'équa-

Digitized by Google

tion (13) du n° 44 conduit à une conséquence fort importante. En posant

(18) $$A = \frac{c' - c}{R},$$

cette équation peut s'écrire

(19) $$dq = c\,dt + Ap\,dv.$$

La quantité $p\,dv$ qui entre dans le second membre représente le travail effectué par la force élastique du gaz quand le volume s'accroît de dv.

En effet, soit ω un élément infiniment petit de la surface qui enveloppe le gaz. La pression exercée sur cet élément est $p\omega$, et le travail élémentaire de cette pression, correspondant à un accroissement infiniment petit du volume, est $p\omega\varepsilon$, ε étant le déplacement de ω parallèlement à lui-même. Le travail élémentaire, pour la surface entière, est $\Sigma p\omega\varepsilon = p\Sigma\omega\varepsilon$; mais il est aisé de voir que $\Sigma\omega\varepsilon$ est la variation dv du volume, donc $p\,dv$ représente bien le travail élémentaire effectué par le gaz.

Il résulte donc de l'équation (19) que la quantité de chaleur absorbée dans une transformation infiniment petite se compose de deux termes, dont le premier est proportionnel à la variation de température, et le second au travail élémentaire; la chaleur est employée à modifier la température et à produire du travail.

50. Pour une transformation finie, on a, par intégration, en remarquant que c', c et, par suite, A sont constants pour un gaz parfait

$$q = c\int dt + A\int p\,dv,$$

ou bien, en désignant par t_1, t_2 les températures initiale et finale, et par $\mathfrak{T}$ le travail total effectué par le gaz

(20) $$q = c(t_2 - t_1) + A\mathfrak{T}.$$

Si la transformation est *isothermique,* on a $t_2 - t_1 = 0$ et $q = A\mathfrak{T}$; la chaleur absorbée est totalement transformée en travail.

Si la transformation est *adiabatique,* on a $q = 0$. En posant $E = \frac{1}{A}$, l'équation (20) donne

(21) $$\mathfrak{T} = Ec(t_1 - t_2).$$

Digitized by Google

Le travail accompli est proportionnel à l'abaissement de température.

On a aussi, en introduisant les températures absolues,

$$\varpi = \mathrm{E}c(\mathrm{T}_1 - \mathrm{T}_2).$$

Si l'on imagine que la détente du gaz soit indéfinie, v croît indéfiniment et, d'après la première équation (16), la température absolue tend vers zéro. La limite du travail serait donc, en supposant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, sur lesquelles la théorie est fondée, applicables jusqu'à la température $\mathrm{T}_2 = 0$, $\varpi = \mathrm{E}c\mathrm{T}_1$; tel est donc le plus grand travail que puisse produire la détente adiabatique de l'unité de poids d'un gaz; il est proportionnel à sa température absolue.

51. Cycles. — On appelle *cycle* une suite de transformations ramenant l'état initial.

Si un gaz parfait se transforme suivant un cycle, la température finale t_2 est égale à la température initiale t_1 ; l'équation (20) devient alors $q = \mathrm{A}\varpi$. Donc, lorsqu'un gaz décrit un cycle, le rapport de la chaleur absorbée au travail accompli est une constante indépendante de la nature du cycle.

Les lois expérimentales conduisent, de plus, à supposer que cette constante est aussi indépendante de la nature du gaz. Car, d'après la valeur (9) de R, et d'après la relation (4) qui existe entre le volume spécifique d'un gaz et son poids moléculaire, on a

$$\mathrm{A} = 273\,\frac{\varpi c' - \varpi c}{h p_0}, \tag{22}$$

et cette valeur est la même pour les gaz simples ou composés sans condensation, puisque les chaleurs spécifiques moléculaires $\varpi c'$ et ϖc sont les mêmes pour ces gaz, à l'état parfait (n° 39). Par suite, pour cette classe de corps, *le rapport de la chaleur absorbée au travail accompli dans un cycle est une constante indépendante des circonstances du cycle et de la nature du corps.*

On peut donc déduire des seules lois expérimentales qui suivent les gaz parfaits cette notion de l'équivalence de la chaleur et du travail, dont la conception précise a inauguré les progrès les plus féconds de la théorie de la chaleur.

On verra plus loin que l'un des principes fondamentaux de cette

Digitized by Google

théorie consiste à admettre que le rapport d'équivalence A est le même, non seulement pour les gaz parfaits, mais encore pour tous les corps qui servent d'intermédiaire à la transformation de la chaleur en travail en se modifiant suivant des cycles.

52. Remarque sur les signes des quantités de chaleur et de travail. — La quantité de chaleur dq, relative à une transformation élémentaire, est absorbée quand elle est positive; elle est dégagée quand elle est négative. Un travail élémentaire $p\,dv$ positif est celui qu'accomplit le corps en se dilatant; un travail élémentaire négatif est celui que l'on accomplit en le comprimant.

D'après la relation $q = A\mathfrak{E}$, les quantités q et $\mathfrak{E}$, relatives à un cycle, ont le même signe. Lorsque ces quantités sont positives (cycle direct), le corps absorbe plus de chaleur qu'il n'en dégage : il y a consommation de chaleur et création de travail. Lorsque ces quantités sont négatives (cycle inverse), le corps dégage plus de chaleur qu'il n'en absorbe : il y a consommation de travail et création de chaleur.

53. Théorème de Clausius. — La relation $q = A\mathfrak{E}$, relative à un cycle, peut s'écrire $\int dq = A \int p\,dv$ ou $\int (dq - Ap\,dv) = 0$. Elle exprime que, dans un cycle quelconque, l'intégrale de la quantité différentielle $dq - Ap\,dv$ est égale à zéro, de sorte que cette quantité est une différentielle exacte, ce que l'on vérifie effectivement en prenant pour dq l'une des expressions (15).

On peut former avec dq une autre différentielle exacte; car, si l'on divise par T la première expression (15), il vient

$$\frac{dq}{T} = c\frac{dt}{T} + (c' - c)\frac{dv}{v},$$

et le second membre est la différentielle de la fonction

$$c\,l\mathrm{T} + (c' - c)\,lv.$$

L'intégrale $\int \frac{dq}{T}$ se rapporte donc au premier des deux cas signalés au n° 45; sa valeur, dans une transformation quelconque, ne dépend que des états extrêmes, et, dans un cycle, quel qu'il soit, cette valeur est nulle, puisque, t et v reprenant les mêmes valeurs

Digitized by Google

aux états extrêmes, l'accroissement de la fonction intégrale est égal à zéro entre ces deux états.

On peut donc énoncer ce théorème : *l'intégrale* $\int \frac{dq}{T}$, *prise dans un cycle, est égale à zéro.*

54. Cycle de Carnot. — Il est utile de considérer des cycles formés par des transformations isothermiques et adiabatiques se succédant alternativement. Une première transformation isothermique se produit à la température absolue T_1, une transformation adiabatique amène la température de la valeur T_1 à la valeur T_2, une seconde transformation isothermique se produit à la température T_2 et ainsi de suite jusqu'à la dernière transformation isothermique à la température T_n à partir de laquelle la dernière transformation adiabatique ramène la température initiale T_1.

Appliquons à un tel cycle le théorème précédent. L'intégrale $\int \frac{dq}{T}$ est égale à zéro pour les transformations adiabatiques; pour les transformations isothermiques, T étant constant et égal à T_1, T_2, ..., T_n, l'intégrale a pour valeurs $\frac{q_1}{T_1}$, $\frac{q_2}{T_2}$, ..., $\frac{q_n}{T_n}$, en désignant par q_1, q_2, ..., q_n les quantités de chaleur absorbées dans ces transformations successives. L'intégrale est nulle pour tout le cycle, donc

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \ldots + \frac{q_n}{T_n} = 0,$$

ce que l'on peut écrire $\sum \frac{q}{T} = 0$.

Dans le cas où il y a deux transformations de chaque espèce, le cycle s'appelle *cycle de Carnot*. On a alors

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = 0,$$

d'où l'on déduit, d'après le n° 51,

$$\frac{q_1}{T_1} = -\frac{q_2}{T_2} = \frac{q_1 + q_2}{T_1 - T_2} = \frac{A\mathfrak{T}}{T_1 - T_2},$$

$\mathfrak{T}$ désignant le travail accompli dans le cycle.

Digitized by Google

Il résulte de ces relations que si l'on a $T_1 > T_2$ et $\mathfrak{E} > 0$ (cycle direct), q_1 est positif et q_2 négatif.

On a d'ailleurs

$$\mathfrak{E} = E q_1 \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Donc le travail produit dans un cycle de Carnot est proportionnel à la quantité de chaleur absorbée et à une fonction des températures T_1 et T_2, qui est la même pour tous les corps.

Tel est, établi pour un gaz parfait et énoncé sous la forme imposée par l'état actuel de la Science, le théorème célèbre par lequel Sadi Carnot a inauguré la Thermodynamique.

55. Valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur. — Le rapport d'équivalence A (n° 51) est ce que l'on appelle l'*équivalent calorifique du travail* et son inverse E est l'*équivalent mécanique de la chaleur*.

D'après la relation (22), on a

$$E = \frac{1}{273} \frac{h p_0}{\varpi c' - \varpi c}.$$

Avec les unités adoptées (décimètre, kilogramme, calorie), on a trouvé les valeurs

$$h = 22\,320, \qquad \varpi c' = 6,820, \qquad \varpi c = 4,837;$$

on a d'ailleurs $p_0 = 103,33$: il en résulte $E = 4260$.

En prenant le mètre pour unité de longueur, $E = 426$. Ce nombre donne, en kilogrammètres, l'équivalent mécanique d'une calorie et son inverse $\frac{1}{426}$ donne, en calories, l'équivalent calorifique d'un kilogrammètre.

Digitized by Google

CHAPITRE IV.

LES PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA THERMODYNAMIQUE

I. — Les phénomènes thermiques.

56. Notions générales. — La transformation des gaz parfaits, qui fait l'objet du chapitre précédent, n'est qu'un cas très particulier des phénomènes thermiques. Plus généralement, on peut considérer un corps quelconque, isotrope, dont la température soit la même dans toutes ses parties, et qui soit, comme on l'a supposé pour les gaz, dans chacun des états successifs de sa transformation, en équilibre sous une pression extérieure normale et uniforme. Dans ces conditions, il existe entre la température t, le volume v de l'unité de poids du corps et la pression extérieure p, une relation $f(t, p, v) = 0$. Cette relation est l'*équation caractéristique* du corps, analogue à celle qui, pour les gaz parfaits, est l'expression des lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

On peut réaliser d'autres modes de transformation ; ainsi, dans une expérience célèbre de Joule, un gaz s'écoule, d'un récipient où il était d'abord en équilibre, dans un autre récipient vide, de manière à occuper, dans son état final d'équilibre, un volume plus grand que son volume initial. Dans ce cas, le gaz passe, entre ses états extrêmes, par une série d'états intermédiaires qui ne sont pas des états d'équilibre.

La transformation peut encore comprendre des changements d'état, soit physique, soit chimique. On envisage enfin les transformations thermiques dans toute leur généralité, en supposant qu'elles soient accompagnées de phénomènes électriques ou magnétiques.

57. Paramètres de l'état d'un système. — Quand un corps isotrope, à température uniforme, se transforme suivant une série d'états d'équilibre produisant la variation continue des variables t, v, p, les valeurs simultanées de ces variables sont liées par l'équation caractéristique, de sorte que, deux d'entre elles étant prises

Digitized by Google

arbitrairement, la troisième est déterminée; les valeurs de ces deux variables définissent l'état du corps.

Plus généralement, on peut imaginer les trois quantités t, v, p, exprimées, en fonction de deux variables x, y, par trois relations

$$t = f_1(x, y), \qquad v = f_2(x, y), \qquad p = f_3(x, y),$$

telles que, par l'élimination de x, y, on trouve l'équation caractéristique; les deux variables ou paramètres x, y définissent l'état du corps.

L'état d'un fil élastique, en équilibre sous l'action d'une traction longitudinale, est défini quand on connaît la température et la longueur du fil; le mélange d'un liquide et de sa vapeur saturée est déterminé quand on connaît la température et le taux de vapeur. Dans ces cas, l'état du système est encore défini par deux paramètres.

58. Dans un grand nombre de cas, deux variables ne suffisent pas pour définir l'état d'un système : tel est le cas d'un corps non isotrope. L'état du mélange d'un gaz, en voie de dissociation, avec ses éléments, est déterminé par la température, le volume ou la pression et le taux de la dissociation; on a alors trois paramètres.

Au point de vue le plus général, les états successifs de la transformation d'un système doivent être considérés comme définis par certains paramètres $x, y, z, \ldots$, déterminant les positions relatives des diverses parties du système, la vitesse de chacune d'elles, sa température, la charge électrostatique ou magnétique qui peut s'y trouver, l'intensité et la direction du courant électrique qui peut y passer.

Quand le système décrit un *cycle,* c'est-à-dire part d'un certain état et y revient avec les mêmes vitesses de ses points, les paramètres x, y, z, ... reprennent les mêmes valeurs.

59. Sources de chaleur. — Quand un système éprouve une transformation thermique, les quantités de chaleur qu'il absorbe ou dégage sont dégagées ou absorbées par des corps extérieurs. Il est souvent commode d'imaginer que ces échanges de chaleur s'effectuent en mettant le système en rapport avec des corps, de

Digitized by Google

conductibilité parfaite, possédant une température déterminée, et dont la masse soit assez grande pour que l'on puisse négliger les variations de température résultant des emprunts ou des cessions de chaleur qui leur sont faits. Ces corps constituent ce que l'on appelle des *sources de chaleur*.

Un système ne peut pas céder de la chaleur à une source dont la température est supérieure à celle de l'un quelconque de ses points; il ne peut pas emprunter de la chaleur à une source dont la température est inférieure à celle de l'un quelconque de ses points.

60. Réversibilité. — Une transformation amenant un système d'un état (1) à un autre état (2), par une série déterminée d'états intermédiaires, est dite *réversible* quand il est possible de ramener le système de l'état (2) à l'état (1) par les mêmes états intermédiaires réalisés en ordre inverse. Dans le cas contraire, la transformation est dite *irréversible*.

Lorsqu'un corps, à température uniforme, passe par une série continue d'états d'équilibre, sa transformation est réversible; telles sont les modifications thermiques des gaz étudiées au chapitre III. La vaporisation d'un liquide sous une pression égale à celle de sa vapeur saturée, la dissociation sont des phénomènes réversibles.

Lorsque, dans l'expérience déjà citée de Joule, un gaz se détend dans le vide, il est impossible de le ramener à son état initial sans introduire de nouvelles circonstances extérieures : la transformation est irréversible.

La production de la chaleur par le frottement, la vaporisation d'un liquide sous une pression inférieure à celle de sa vapeur saturée, la solidification d'un solide à l'état de surfusion, la plupart des réactions chimiques sont des phénomènes irréversibles.

Lorsqu'un corps, irrégulièrement échauffé, est placé dans une enveloppe imperméable à la chaleur, la modification qui amène tous ses points à une température commune est aussi irréversible.

Il peut arriver que l'inverse d'une transformation, réversible en elle-même, soit irréalisable par suite des relations du système avec les sources; car si un corps, dont la température est uniforme, est mis en rapport avec une source dont la température est

Digitized by Google

supérieure à la sienne, cette source peut bien lui céder la chaleur nécessaire à une transformation, mais elle ne pourrait pas recevoir la chaleur que le corps doit dégager dans la transformation inverse ; celle-ci est donc irréalisable si le corps reste en rapport avec la même source.

Dans la plupart des applications, on fait abstraction des causes d'irréversibilité provenant des différences de température, en supposant que le système a la même température dans toutes ses parties, et en concevant qu'il soit mis en communication avec une source à température variable telle que, dans les états successifs de la transformation, il n'existe pas de différence finie entre la température du corps qui se transforme et celle de la source.

II. — Principe de l'équivalence.

61. Énoncé du principe. — Il a été établi que, lorsqu'un gaz parfait décrit un cycle, la quantité de chaleur consommée q et le travail accompli $\mathfrak{T}$ ont un rapport constant, de sorte que l'on a $q = A\mathfrak{T}$ ou $Eq = \mathfrak{T}$, les valeurs de A et E, inverses l'une de l'autre, étant indépendantes de la nature du corps et des circonstances du cycle.

Si l'on désigne par $\mathfrak{T}_e$ le travail de la *pression extérieure* qui, dans chacun des états successifs du corps, fait équilibre à la pression intérieure, on a $\mathfrak{T} = -\mathfrak{T}_e$ et, par suite, $-q = A\mathfrak{T}_e$ ou $Eq = -\mathfrak{T}_e$; $-q$ représente alors la chaleur dégagée dans le cycle, et cette quantité est proportionnelle au travail de la pression extérieure.

L'extension de ce résultat à un système quelconque, soumis à des forces extérieures quelconques et se transformant suivant un cycle quelconque, constitue le *principe de l'équivalence,* qui s'énonce comme il suit :

Lorsqu'un système décrit un cycle, la quantité de chaleur dégagée par ce système est égale au produit du travail des forces extérieures par une constante.

62. Réduction du principe de l'équivalence au principe de l'énergie. — On considère aujourd'hui le principe de l'équivalence comme démontré par l'expérience, et l'on attribue au rap-

Digitized by Google

port d'équivalence E, c'est-à-dire à l'équivalent mécanique de la chaleur, déterminé dans les circonstances expérimentales les plus variées, la valeur $E = 425$ (unités : mètre, kilogramme, calorie), qui diffère à peine de celle que donne la théorie des gaz (n° 55).

En fait, la découverte du principe a été suggérée par les idées que les créateurs de la physique mathématique ont introduites dans les théories qui ont pour objet de rattacher l'explication des lois physiques aux principes généraux de la mécanique rationnelle.

Dans ces théories, on se figure les corps naturels comme des systèmes de points exerçant les uns sur les autres des actions attractives ou répulsives, et l'on suppose que les forces intérieures d'un système matériel admettent un potentiel tel que le travail de ces forces est nul quand le système part d'un état et y revient.

D'après cette hypothèse, un système naturel quelconque possède une énergie totale H, qui est la somme de l'énergie potentielle des forces intérieures et de l'énergie cinétique due, soit à la force vive des mouvements sensibles, soit à la force vive des mouvements internes qui peuvent se produire dans les phénomènes thermiques ou électriques.

On admet enfin que tout corps empruntant de la chaleur à une source doit être considéré comme soumis à des forces émanant de cette source, et que la quantité de chaleur reçue dans une transformation quelconque, par suite de l'action de ces forces, est proportionnelle à la somme de leurs travaux, de sorte que, si l'on désigne par q la quantité de chaleur absorbée et par $\mathfrak{T}_c$ le travail des forces qui émanent de la source, on a $\mathfrak{T}_c = Eq$, le coefficient E ne dépendant que des unités adoptées.

63. Ces hypothèses permettent d'appliquer aux transformations thermiques le principe général suivant lequel l'accroissement de l'énergie d'un système est égal au travail des forces extérieures (n° 17).

Supposons, en effet, que certaines de ces forces émanent d'une source de chaleur; soit $\mathfrak{T}_c$ leur travail et $\mathfrak{T}_e$ celui des autres forces extérieures. En désignant par H l'énergie, on a, pour une modification quelconque du système, $\mathfrak{T}_c + \mathfrak{T}_e = \Delta H$, ou bien, puisque $\mathfrak{T}_c = Eq$,

$$Eq = \Delta H - \mathfrak{T}_e.$$

Digitized by Google

En particulier, si le système part d'un état et y revient avec les mêmes vitesses de ses points, on a $\Delta H = 0$ et, par suite, $Eq = -\mathfrak{T}_e$; on retrouve donc ainsi le principe de l'équivalence sous la forme qui lui a été attribuée au n° 61.

64. EXPRESSION ANALYTIQUE DU PRINCIPE D'ÉQUIVALENCE. — Si l'on considère le principe comme établi par l'expérience, la relation $q = -A\mathfrak{T}_e$, relative à un cycle, peut s'écrire

$$\int dq = -A\int d\mathfrak{T}_e,$$

en désignant par dq la quantité de chaleur absorbée dans une transformation infiniment petite, et par $d\mathfrak{T}_e$ le travail élémentaire correspondant des forces extérieures. Il en résulte que l'intégrale $\int(dq + A\,d\mathfrak{T}_e)$ est égale à zéro, quand le système décrit un cycle quelconque.

Supposons que, l'état du système étant défini par certains paramètres $x, y, z, \ldots$, la quantité de chaleur dq, ainsi que le travail $d\mathfrak{T}_e$, soient exprimables, en fonction linéaire des variations dx, dy, dz, ... relatives à une transformation élémentaire, sous la forme $P\,dx + Q\,dy + R\,dz + \ldots$; la quantité $dq + A\,d\mathfrak{T}_e$ sera réductible à la même forme, et l'équation

$$\int(dq + A\,d\mathfrak{T}_e) = 0,$$

qui existe pour un cycle, quel qu'il soit, est la condition nécessaire et suffisante pour que la quantité $dq + A\,d\mathfrak{T}_e$ soit la différentielle exacte d'une fonction des paramètres. On peut donc poser

$$dq + A\,d\mathfrak{T}_e = dU, \tag{23}$$

U étant une fonction que l'on appelle l'*énergie* du système.

Cette fonction n'est autre que la fonction H du numéro précédent multipliée par $A = \frac{1}{E}$. Il n'y a aucun inconvénient à attribuer la même dénomination aux quantités H et U : elles représentent la même grandeur exprimée avec des unités différentes. La fonction H est l'énergie exprimée en kilogrammes; la fonction U est l'énergie exprimée en calories.

Digitized by Google

65. Transformations isodynamiques. — Quand un système, soustrait à toute force extérieure, se transforme sans gagner ni perdre de chaleur, on a $dq = 0$, $d\mathfrak{T}_e = 0$ et, par suite, d'après l'équation (23), $dU = 0$; donc l'énergie ne varie pas. Une telle transformation est dite *isodynamique*.

Ce mode particulier de transformation est réalisé lorsqu'un fluide, renfermé dans un récipient imperméable à la chaleur, se détend dans le vide : c'est l'expérience de Joule, avec cette condition particulière, que la modification s'opère dans une enveloppe imperméable à la chaleur.

III. — Principe de Carnot-Clausius.

66. Postulatum. — Le second principe fondamental de la thermodynamique s'établit aujourd'hui, en admettant, avec Clausius, un *postulatum* qui s'énonce comme il suit :

Il est impossible de transporter directement ou indirectement de la chaleur d'un corps froid sur un corps chaud, s'il n'y a pas en même temps consommation de travail extérieur ou transport de chaleur d'un corps chaud sur un corps froid.

Ce *postulatum* conduit à un théorème qui est la généralisation de celui qui a été établi (n° 53) pour un gaz parfait, et qui renferme, comme cas particulier, le théorème de Carnot (n° 54) pour un corps quelconque. C'est ce théorème qui constitue le *Principe de Carnot-Clausius*.

67. Théorème. — *Lorsqu'un système quelconque subit des transformations, réversibles ou irréversibles, qui le ramènent à son état primitif en empruntant des quantités de chaleur* $q_1, q_2, \ldots, q_n$ *à des sources dont les températures absolues sont* $T_1, T_2, \ldots, T_n$, *il est impossible que la somme*

$$\sum \frac{q}{T} = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \ldots + \frac{q_n}{T_n}$$

soit positive.

En effet, supposons qu'un système quelconque A se transforme, suivant un cycle, en empruntant les quantités (positives ou néga-

Digitized by Google

tives) de chaleur $q_1, q_2, \ldots, q_n$ à des sources dont les températures absolues sont $T_1, T_2, \ldots, T_n$. Le travail des forces extérieures dans le cycle est, d'après le principe de l'équivalence,

$$\tau = -E(q_1 + q_2 + \ldots + q_n).$$

La transformation du système A étant opérée, introduisons deux nouvelles sources aux températures T_0 et T'_0, et concevons qu'un gaz parfait B décrive un cycle, par transformations isothermiques et adiabatiques alternées, de manière à céder aux sources dont les températures sont T_0, T'_0, T_1, T_2, ..., T_n des quantités (positives ou négatives) de chaleur respectivement égales à q_0, q'_0, q_1, q_2, ..., q_n; le corps B restitue ainsi aux sources T_1, T_2, ..., T_n les quantités de chaleur que le système A leur avait empruntées.

Dans le cycle décrit par B, le travail des forces extérieures est

$$\tau' = E(q_0 + q'_0 + q_1 + q_2 + \ldots + q_n),$$

et l'on a, d'après le théorème du n° 53,

$$\frac{q_0}{T_0} + \frac{q'_0}{T'_0} + \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} + \ldots + \frac{q_n}{T_n} = 0,$$

ou bien

$$\frac{q_0}{T_0} + \frac{q'_0}{T'_0} = -\sum \frac{q}{T}. \tag{24}$$

En résumé, après les transformations des systèmes A et B, les sources, aux températures T_1, T_2, ..., T_n, sont revenues à leur état primitif; les sources, aux températures T_0, T'_0, ont reçu les quantités q_0, q'_0 de chaleur; le travail total des forces extérieures est

$$\mathfrak{T}_e = \tau + \tau' = E(q_0 + q'_0).$$

Cela posé, les quantités q_0, q'_0 n'étant assujetties qu'à la condition (24), on peut les assujettir, en outre, à la condition $q_0 + q'_0 = 0$; on a, par suite, en vertu de la relation (24),

$$q'_0 = -q_0 = \frac{T_0 T'_0}{T'_0 - T_0} \sum \frac{q}{T}.$$

Mais alors il n'y a aucun travail dépensé; il est donc impossible, d'après le *postulatum,* que de la chaleur ait été transportée sur celle des deux sources T_0, T'_0 dont la température est la plus

Digitized by Google

élevée; si donc on suppose $T'_0 > T_0$, il est impossible que q'_0 soit positif, et, par conséquent, conformément à l'énoncé, la somme $\sum \frac{q}{T}$ ne peut pas être positive.

68. Si la température des sources varie par degrés insensibles, la somme $\sum \frac{q}{T}$ devient l'intégrale $\int \frac{dq}{T}$, et cette dernière forme convient à tous les cas. Le théorème s'énonce alors en disant que l'intégrale $\int \frac{dq}{T}$, prise dans un cycle, ne peut pas être positive.

Il importe de remarquer que, dans cet énoncé, la température T est celle de la source qui cède ou emprunte de la chaleur au système qui se transforme.

69. Lorsque, dans une transformation réalisée avec des sources quelconques, la température est uniforme dans toute l'étendue du système qui se transforme, on peut concevoir que ce système éprouve la même transformation en empruntant (ou cédant) de la chaleur à des sources fictives dont la température soit infiniment peu supérieure (ou inférieure) à la sienne. On peut alors, dans l'intégrale $\int \frac{dq}{T}$, remplacer la température de la source par la température du système, et, le théorème s'appliquant aux sources fictives, il en résulte que l'intégrale $\int \frac{dq}{T}$ ne peut pas être positive dans un cycle, T étant la température du système dans l'étendue des transformations où sa température est uniforme.

70. Corollaire. — Supposons qu'un système, dont la température est uniforme, décrive un cycle réversible; il résulte de ce qui précède que, si l'on désigne par dq la chaleur absorbée par le système dans une transformation élémentaire et par T sa température absolue, il est impossible que l'on ait, dans le cycle, $\int \frac{dq}{T} > 0$.

Si l'on décrit le cycle inverse, chaque élément dq change de signe; l'intégrale devient $-\int \frac{dq}{T}$, et, d'après le théorème, il est impossible que l'on ait $-\int \frac{dq}{T} > 0$ ou $\int \frac{dq}{T} < 0$.

Digitized by Google

L'intégrale $\int \frac{dq}{T}$, ne pouvant être ni positive ni négative, est nulle. Donc, *dans tout cycle réversible, l'intégrale* $\int \frac{dq}{T}$ *est égale à zéro* (Clausius).

Il importe de remarquer que, dans cet énoncé, la température T est celle du système qui se transforme.

Dans un cycle irréversible, l'intégrale $\int \frac{dq}{T}$ n'étant pas nulle, et ne pouvant pas être positive, est nécessairement négative.

71. Expression analytique du principe de Carnot-Clausius. — Supposons que l'état d'un système à température uniforme soit déterminé par des paramètres $x, y, z, \ldots$, et que les transformations résultant de la variation continue de ces paramètres soient *réversibles*. Lorsque les paramètres reprennent leurs valeurs initiales, le système a décrit un cycle, et l'intégrale $\int \frac{dq}{T}$, prise dans ce cycle, est égale à zéro.

Dans cette intégrale, la température T, qui est celle du système, est une fonction de $x, y, z, \ldots$, et l'élément $\frac{dq}{T}$ est une expression de la forme $P\,dx + Q\,dy + R\,dz + \ldots$, dont l'intégrale, prise dans un cycle quelconque, est égale à zéro; il en résulte que $\frac{dq}{T}$ est la différentielle exacte d'une fonction des paramètres. On peut donc poser, dans toute transformation réversible,

$$\frac{dq}{T} = dS, \tag{25}$$

S étant une fonction que l'on appelle l'*entropie* du système.

Dans une transformation finie, on a

$$\int \frac{dq}{T} = S_2 - S_1, \tag{26}$$

en désignant par S_1 et S_2 les valeurs initiale et finale de l'entropie.

72. Supposons maintenant qu'un système passe de l'état (1) à l'état (2) par une transformation irréversible, et, en outre, qu'il soit possible de passer de l'état (2) à l'état (1) par une transfor-

Digitized by Google

mation réversible. L'ensemble de ces deux transformations forme un cycle irréversible dans lequel on a $\int \frac{dq}{T} < 0$.

La valeur de $\int \frac{dq}{T}$, dans la transformation réversible amenant le système de l'état (2) à l'état (1), est égale à $S_1 - S_2$; on peut donc écrire

$$\int \frac{dq}{T} + S_1 - S_2 < 0 \quad \text{ou} \quad \int \frac{dq}{T} < S_2 - S_1,$$

l'intégrale $\int \frac{dq}{T}$ se rapportant à la transformation irréversible. Dans cette intégrale, T désigne la température de la source qui cède la quantité de chaleur dq; si, dans la transformation irréversible, la température du système est uniforme, les inégalités précédentes subsistent en prenant pour T la température du système.

73. Condition de possibilité d'une transformation. — L'inégalité

$$\int \frac{dq}{T} < S_2 - S_1 \tag{27}$$

est une condition que doit remplir un phénomène pour qu'il soit possible.

La variation de l'entropie, $S_2 - S_1$, qui figure dans cette condition, est parfaitement définie, pourvu qu'il existe un trajet réversible entre les états extrêmes de la transformation irréversible. Un tel trajet existe en général; soit, par exemple, une réaction chimique irréversible à la température ordinaire : on peut porter le composé à une température élevée, le dissocier et ramener les composants à la température ordinaire; on revient ainsi, par des transformations réversibles, de l'état final à l'état initial de la réaction irréversible.

74. Pour une transformation infiniment petite, la condition (27) devient

$$dq < T\,dS. \tag{28}$$

On a $dq = T\,dS$ lorsque la transformation est réversible.

En particulier, dS est positif ou nul, quand on a $dq = 0$. Donc,

Digitized by Google

lorsqu'une transformation s'effectue sans gdin ni perte de chaleur, l'entropie augmente si la transformation est irréversible; elle est constante si la transformation est réversible.

CHAPITRE V.

L'ÉQUATION CARACTÉRISTIQUE DES FLUIDES.

I. — Expériences d'Andrews.

75. Loi de compressibilité des fluides. — Quand on diminue progressivement le volume d'une vapeur en la soumettant à une pression croissante et en la maintenant à une température constante, il existe une limite de pression que l'on ne peut dépasser sans changer l'état physique du corps. Dès que l'on atteint cette pression, la vapeur est dite *saturée;* si le volume continue à diminuer, une partie de la vapeur se transforme en liquide et la pression reste constante. La réduction progressive du volume amène enfin la liquéfaction totale, et le corps, à l'état liquide, se transforme ensuite, à température constante, de telle sorte que, généralement, son volume n'éprouve que de faibles variations lorsque la pression varie de quantités considérables.

L'ensemble de ces phénomènes peut se représenter par une ligne en prenant pour abscisse le volume de l'unité de poids du corps et pour ordonnée la pression.

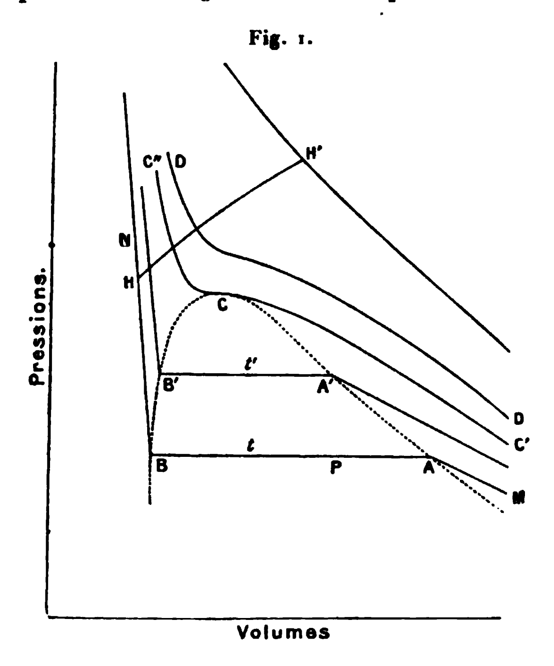
On obtient ainsi une *ligne isothermique* qui, pour une température déterminée t, se compose de trois parties MA, AB, BN. Les parties MA et BN se rapportent à la compressibilité du corps à l'état gazeux et à l'état liquide.

La partie AB, rectiligne et parallèle à l'axe des volumes, correspond à la liquéfaction progressive de la vapeur. L'ordonnée de cette droite est la *tension de la vapeur saturée* à la température t; les abscisses des points A et B sont respectivement les volumes, u et u', de la vapeur et du liquide, à l'état de saturation.

Digitized by Google

Au point A, la liquéfaction commence; au point B, elle est complète. En un point quelconque P, situé entre A et B, la liquéfaction est partielle et la figure donne la représentation fort simple

Fig. 1.



du rapport des poids, x' et x, du liquide et de la vapeur. Si l'on désigne, en effet, par v le volume total représenté par l'abscisse du point P, on a les relations

$$x + x' = 1, \qquad ux + u'x' = v,$$

d'où l'on déduit

$$\frac{x'}{u - v} = \frac{x}{v - u'}, \qquad \text{c'est-à-dire} \qquad \frac{x'}{PA} = \frac{x}{PB},$$

de telle sorte que les distances du point P aux extrémités A et B sont respectivement proportionnelles aux quantités de liquide et de vapeur qui coexistent en ce point.

La ligne isothermique MABN peut être parcourue en sens inverse par le point représentatif de l'état du corps; on peut partir de l'état liquide en suivant NB, déterminer de B en A la vaporisation progressive du liquide, transformer, suivant AN, le corps à l'état

Digitized by Google

de vapeur : dans les conditions considérées, le phénomène est réversible.

76. Pour une température t' supérieure à t, la ligne isothermique présente une forme analogue à la précédente; mais, ainsi qu'il résulte de l'expérience, les points A et B se rapprochent parce que le poids spécifique de la vapeur saturée augmente avec la température, tandis que celui du liquide diminue et ce rapprochement des points A et B continue progressivement jusqu'à ce que l'on atteigne une température déterminée que l'on appelle *température critique* du corps.

Les points A et B se confondent alors en un point unique C où la ligne isothermique C'CC", devenue continue, présente une inflexion avec tangente parallèle à l'axe des volumes.

Au point C correspondent un volume et une pression qui, avec la température corrélative, caractérisent ce que l'on appelle l'*état critique* du corps.

77. A des températures supérieures à la température critique, la ligne isothermique devient une courbe hyperbolique DD qui tend à se confondre, pour des valeurs croissantes de la température, avec une hyperbole équilatère correspondant à l'équation $pv = RT$ des gaz parfaits.

78. Cette disposition des lignes isothermiques résulte des expériences d'Andrews sur l'acide carbonique; des recherches ultérieures conduisent à admettre qu'elle est générale et se présente dans la transformation thermique de tous les corps à l'état fluide.

Elle fournit l'explication précise d'un grand nombre de phénomènes par la considération de la courbe AA'CB'B qui joint les extrémités des droites de liquéfaction, notamment les phénomènes qui se produisent dans les expériences de Cagniard-Latour et celles de Natterer. On se bornera à remarquer que cette courbe sépare deux régions du plan. Dans la région intérieure, le fluide peut exister simultanément sous deux états distincts, liquide et gazeux; à la même température, et sous la même pression, le volume du corps est indéterminé; il peut varier depuis le volume de la vapeur saturée jusqu'à celui du liquide. Dans la région exté-

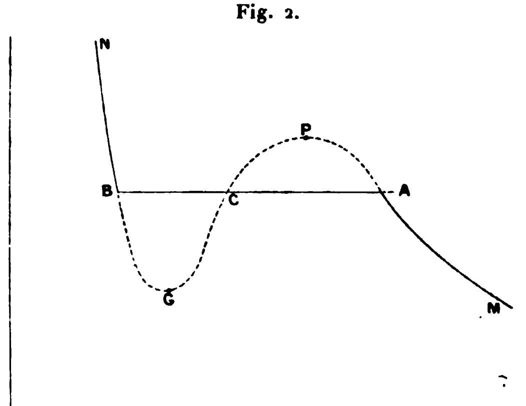
Digitized by Google

rieure, un seul volume correspond à une température et à une pression déterminées.

79. Lorsque la température dépasse la température critique, deux états distincts ne peuvent pas coexister; il est impossible, quelle que soit la pression, d'apercevoir une condensation ou une vaporisation. La liquéfaction ou la vaporisation apparentes ne sont réalisables que par une suite de transformations telles que la ligne représentative correspondante traverse la courbe ACB; un trajet HH′, ne remplissant pas cette condition, amène le corps de l'état liquide à l'état gazeux sans aucune transition appréciable. Il y a donc continuité entre ces états dans toute la région du plan extérieure à la courbe ACB que l'on peut appeler *courbe limite de liquéfaction apparente*.

80. Isothermiques continues de J. Thomson. — Deux ans après les expériences d'Andrews, James Thomson modifiait les

Fig. 2.



lignes isothermiques discontinues correspondant à des températures inférieures à la température critique, en imaginant la droite de liquéfaction remplacée par une courbe AFGB se raccordant, d'une manière continue, avec les deux points curvilignes du tracé d'Andrews, de telle sorte que l'ordonnée présente aux points F et G un maximum et un minimum.

Cette courbe, dont la forme a été simplement obtenue en modifiant graduellement, au-dessous de la température critique, l'al-

Digitized by Google

lure des courbes hyperboliques observées aux températures plus élevées, peut être considérée comme représentant un passage graduel de l'état gazeux à l'état liquide, pendant lequel la masse tout entière du corps serait constamment homogène.

Le phénomène correspondant à cette conception théorique est, en fait, partiellement réalisable. On sait, en effet, que, dans certaines conditions, un liquide peut être soumis, sans vaporisation apparente, à des pressions inférieures à la tension de sa vapeur saturée correspondant à la température considérée. La modification qu'il subit alors est représentée par une portion de la courbe BG et elle se produit jusqu'à ce qu'enfin, à quelque point entre B et G, l'ébullition se manifeste brusquement et amène la vaporisation totale du liquide suivant un trajet qui est irréversible.

D'autre part, des expériences de MM. Wüllner et Grotrian ont établi qu'une vapeur peut conserver l'état gazeux, sans liquéfaction apparente, sous des pressions supérieures à celle qui, dans les conditions ordinaires, caractérise l'état de saturation; sa modification est alors représentée par une portion de la courbe AF et elle se produit jusqu'à ce qu'enfin, à quelque point entre A et F, la liquéfaction totale se produise suivant un trajet qui est irréversible.

Quant aux transformations représentées par la portion FCG, elles sont telles que la pression augmenterait avec le volume; elles correspondent à des états d'équilibre instable et elles sont physiquement irréalisables. Toutefois, ces modifications sont théoriquement concevables et c'est de la considération des lignes isothermiques de J. Thomson, envisagées dans toute leur étendue, que Clausius a déduit, ainsi qu'on le verra plus loin, les lois qui régissent l'état de saturation.

II. — Équations de Van der Waals et de Clausius.

81. Équations de Van der Waals. — Tels étaient les résultats des expériences lorsque M. Van der Waals entreprit de les représenter par une formule unique, en attribuant une forme particulière à l'*équation caractéristique* des fluides.

Suivant cette théorie, cette équation, c'est-à-dire la relation qui existe entre la température absolue T, le volume v et la pression p

Digitized by Google

d'un fluide en équilibre, est la suivante :

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{K}{v^2}, \tag{29}$$

R, α, K désignant des constantes spécifiques.

La constante α porte le nom de *covolume;* dans la théorie de M. Van der Waals, elle a une signification physique particulière : elle représente un multiple du volume occupé par les molécules du corps.

La constante R se confond avec celle qui figure dans l'équation $pv = RT$ des gaz parfaits. On la met sous la forme

$$R = \frac{p_0 v_0}{273},$$

en désignant par p_0 la pression atmosphérique normale et par v_0 le volume spécifique du corps, c'est-à-dire le volume qu'il aurait à la température du zéro centigrade et sous la pression atmosphérique, s'il était possible de lui faire subir ces conditions de température et de pression sans qu'il cessât de satisfaire aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

En fait, les gaz H, Az, O, CO sont les seuls qui satisfassent sensiblement à cette condition et, pour tout autre gaz, le volume spécifique v_0 diffère sensiblement du volume w_0 réellement occupé à la température zéro sous la pression p_0.

D'après l'équation (29) et la valeur de R, ces deux volumes sont liés par la relation

$$1 = \frac{v_0}{w_0 - \alpha} - \frac{K}{p_0 w_0^2}.$$

Ajoutons que l'on peut prendre, pour v_0, la valeur théorique résultant de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère et calculer sa valeur numérique par la formule $v_0 = \frac{h}{\varpi}$, h désignant le volume moléculaire de l'hydrogène et ϖ le poids moléculaire du corps rapporté à celui de l'hydrogène (n° 31).

82. Équation de Clausius. — Pour obtenir une représentation plus exacte des faits d'expérience, Clausius a été conduit à modi-

Digitized by Google

fier l'équation de Van der Waals et à proposer la suivante :

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{f(T)}{(v + \beta)^2}, \tag{30}$$

dans laquelle on désigne par β une nouvelle constante spécifique et par $f(T)$ une fonction de la température absolue.

Cette équation se réduit à celle de Van der Waals en faisant $\beta = 0$ et $f(T) = K$.

Diverses formes ont été proposées pour la fonction $f(T)$. Dans ses premières recherches, relatives à l'acide carbonique, Clausius a supposé $f(T) = \frac{K}{T}$, K désignant une constante.

La relation qui en résulte a été vérifiée, à l'aide des expériences très étendues de M. Amagat, dans lesquelles la température a varié de 15° à 100°, et la pression de 25^m à 320^m de mercure, et il résulte de ces vérifications que l'équation représente la compressibilité des gaz étudiés (H, Az, O, CO^2, CH^4, C^2H^2) avec une exactitude qui attribue une importance réelle aux déductions de cette équation, relatives à la thermodynamique des fluides.

Dans un Mémoire ayant particulièrement pour objet l'étude des vapeurs saturées, Clausius a été conduit à une fonction de la forme

$$f(T) = AT^n - BT,$$

A, B, n désignant des constantes.

On peut enfin adopter avec avantage une exponentielle

$$f(T) = K\varepsilon^{-T}.$$

Quelle que soit la forme de la fonction $f(T)$, l'équation (30), qui comprend toutes celles qui ont été proposées, permet d'établir des conséquences importantes.

83. Point critique. — Signalons d'abord, comme particulièrement important, l'usage qui peut être fait de cette équation pour déterminer le point critique.

En attribuant à T une valeur constante et en considérant p et v comme l'ordonnée et l'abscisse d'un point, l'équation représente une ligne isothermique. Le coefficient angulaire de la tangente à

Digitized by Google

cette courbe est $\frac{dp}{dv}$; la condition pour qu'en un point la tangente soit parallèle à l'axe des volumes est $\frac{dp}{dv} = 0$; la condition pour qu'en ce point il y ait une inflexion est $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$. Les relations qui sont alors satisfaites s'obtiennent donc en adjoignant à l'équation (30) les deux équations $\frac{dp}{dv} = 0$, $\frac{d^2p}{dv^2} = 0$, c'est-à-dire

$$(31) \quad \begin{cases} \dfrac{RT}{(v-\alpha)^2} - \dfrac{f(T)}{(v+\beta)^3} = 0, \\ \dfrac{2RT}{(v-\alpha)^3} - \dfrac{3f(T)}{(v+\beta)^4} = 0. \end{cases}$$

Le système de valeurs (T, v, p) que déterminent les trois équations (30) et (31) caractérise le point critique. En dénotant ces valeurs par l'indice c, on tire du système de ces trois équations, en posant $\alpha + \beta = \gamma$,

$$(32) \qquad v_c = \alpha + 2\gamma, \qquad \frac{T_c}{f(T_c)} = \frac{8}{27}\,\frac{1}{R\gamma}, \qquad p_c = \frac{1}{8}\,\frac{RT_c}{\gamma}.$$

Ces relations servent, soit à déterminer les éléments du point critique quand on connaît les constantes de l'équation caractéristique, soit à faire la détermination inverse.

84. Équation caractéristique réduite. — Suivant une remarque de M. Van der Waals, on peut substituer aux variables ordinaires T, v, p d'autres variables telles que l'équation caractéristique devienne la même pour tous les corps.

En effet, l'équation (30) peut s'écrire

$$(33) \qquad \frac{p}{RT} = \frac{1}{v-\alpha} - \frac{f(T)}{RT(v+\beta)^2}.$$

Considérons les trois quantités $\frac{p}{RT}$, $v-\alpha$, $\frac{RT}{f(T)}$ et désignons par z, y, x les rapports de ces quantités aux valeurs qu'elles ont au point critique, c'est-à-dire posons

$$\frac{\left(\dfrac{p}{RT}\right)}{\left(\dfrac{p_c}{RT_c}\right)} = z, \qquad \frac{v-\alpha}{v_c-\alpha} = y, \qquad \frac{\left[\dfrac{RT}{f(T)}\right]}{\left[\dfrac{RT_c}{f(T_c)}\right]} = x.$$

Digitized by Google

Nous aurons, d'après les équations (32),

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{8}\frac{z}{\gamma}, \qquad v - \alpha = 2\gamma y, \qquad \frac{RT}{f(T)} = \frac{8}{27}\frac{x}{\gamma},$$

et, en substituant ces valeurs dans l'équation (33), elle devient

$$(34) \qquad z = \frac{4}{y} - \frac{27}{x(1+2y)^2}.$$

Cette nouvelle équation, purement numérique, est commune à tous les corps; on l'appelle l'*équation caractéristique réduite*.

Les nouvelles variables

$$(35) \qquad z = \frac{pT_c}{p_c T}, \qquad y = \frac{v-\alpha}{v_c - \alpha}, \qquad x = \frac{Tf(T_c)}{T_c f(T)}$$

dépendent des éléments du point critique et du covolume α.

85. Si l'on admet l'équation (29), qui est celle de Van der Waals, β est égal à zéro; on a, par suite, $\gamma = \alpha$, et, d'après la première équation (32), $v_c = 3\alpha$; de plus, la fonction $f(T)$ se réduit à une constante. Il en résulte $y = \frac{3v}{2v_c} - \frac{1}{2}$, $x = \frac{T}{T_c}$. Si donc on pose, suivant les notations de M. Van der Waals,

$$\frac{T}{T_c} = m, \qquad \frac{v}{v_c} = n, \qquad \frac{p}{p_c} = \varepsilon,$$

on a $z = \frac{\varepsilon}{m}$, $y = \frac{3n}{2} - \frac{1}{2}$, $x = m$ et, en substituant ces valeurs dans l'équation (34), elle devient

$$(36) \qquad \varepsilon = \frac{8m}{3n-1} - \frac{3}{n^2}.$$

Les nouvelles variables sont les rapports des variables ordinaires T, v, p à leurs valeurs critiques.

86. Formules de l'état de saturation. — Au-dessous de la température critique, l'équation de Clausius représente des isothermiques analogues aux isothermiques de J. Thomson, c'est-à-dire présentant un maximum et un minimum entre les extrémités de la droite de liquéfaction. Clausius a déterminé la position de cette droite par rapport à la courbe en faisant à cette question

Digitized by Google

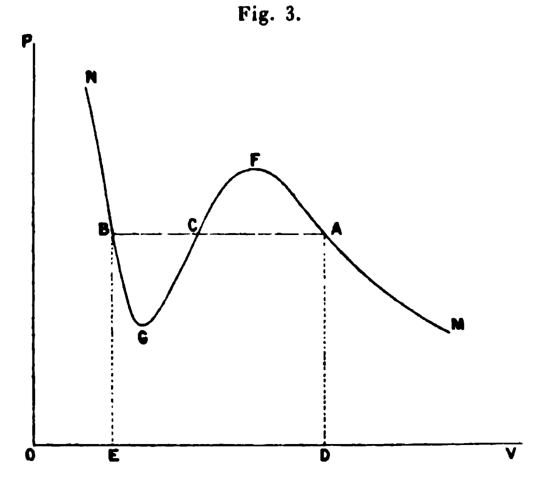
une application fort remarquable des principes fondamentaux de la thermodynamique.

D'après le principe de l'équivalence, la chaleur consommée dans un cycle est proportionnelle au travail accompli, de sorte que, si l'on désigne par dq la quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire, par $p\,dv$ le travail correspondant et par A l'équivalent calorifique du travail, on a, pour un cycle quelconque, $\int dq = A\int p\,dv$.

En second lieu, le principe de Carnot-Clausius donne, pour un cycle réversible, l'équation $\int \frac{dq}{T} = 0$. En particulier, si la température T est constante dans toute l'étendue du cycle, cette dernière équation devient $\int dq = 0$, et l'on a, par suite, d'après l'équation précédente, $\int p\,dv = 0$, ce qui montre que, dans un cycle réversible isothermique, le travail extérieur est égal à zéro.

Cela posé, si l'on considère, pour une température moindre que la température critique, l'isothermique MN et la droite de liquéfaction AB, on voit qu'entre les deux états du corps, qui cor-

Fig. 3.



respondent aux points A et B, se trouvent deux chemins distincts par lesquels le corps peut passer de l'un de ces états à l'autre, la ligne droite AB et la ligne courbe AFGB; ces deux trajets peuvent être considérés comme réversibles.

Digitized by Google

Concevons maintenant que le corps passe de l'état A à l'état B par la courbe AFGB, puis qu'il vienne de l'état B à l'état A par la droite BA; nous avons un cycle réversible isothermique et le travail correspondant est nul, de telle sorte que le travail positif représenté par le rectangle EBAD doit être compensé par le travail négatif représenté par l'aire curviligne EBGFAD; il en résulte que les deux aires BGC, CFA sont égales, ce que l'on peut énoncer en disant que la droite de liquéfaction sépare sur la courbe isothermique deux segments ayant des aires égales.

La tension de la vapeur saturée, représentée par l'ordonnée de la droite AB, s'obtient donc en menant, de manière à remplir la condition géométrique précédente, une parallèle à l'axe des volumes, et les abscisses des points A et B donnent les volumes de la vapeur saturée et du liquide à la température considérée.

La détermination des lois qui régissent l'état de saturation se réduit ainsi à un problème de pure analyse, dont Clausius a donné la solution complète ([1]).

87. Il résulte de cette solution que, si l'on désigne par P la tension de la vapeur saturée à la température absolue T, par u et u' les volumes de la vapeur et du liquide sous la pression P, et si l'on pose, comme précédemment,

$$x = \frac{T f(T_c)}{T_c f(T)}, \qquad \gamma = \alpha + \beta, \tag{37}$$

on a, pour déterminer P, u, u', trois relations

$$\frac{P}{p_c} = \frac{T}{T_c}\varphi(x), \qquad u - \alpha = 2\gamma\,\chi(x), \qquad u' - \alpha = 2\gamma\,\psi(x), \tag{38}$$

dans lesquelles φ, χ, ψ représentent des fonctions purement numériques indépendantes de la nature du corps, dont Clausius a donné des Tables ([2]).

Il est remarquable que ces Tables conviennent également à toutes les équations caractéristiques qui ont été successivement proposées avec des fonctions $f(T)$ différentes; la forme de la variable auxiliaire x se trouve seule modifiée.

([1]) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XXX, p. 435.

([2]) *Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XXX, p. 451. *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XCIII, p. 619.


Digitized by Google

88. Loi des états correspondants. — Dans l'équation de Van der Waals, la fonction $f(T)$ se réduit à une constante K et l'on a simplement $x = \frac{T}{T_c}$; on a, de plus, $\beta = 0$ et la constante γ, se confondant avec α, devient égale à $\frac{1}{3} v_c$. Les équations (38) deviennent alors

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{P}{p_c} &= \frac{T}{T_c} \varphi\left(\frac{T}{T_c}\right), \\ \frac{u}{v_c} &= \frac{1}{3}\left[1 + 2\chi\left(\frac{T}{T_c}\right)\right], \\ \frac{u'}{v_c} &= \frac{1}{3}\left[1 + 2\psi\left(\frac{T}{T_c}\right)\right], \end{aligned} \right.$$

et il en résulte que les *variables réduites* de l'état de saturation, c'est-à-dire les rapports des variables P, u, u', T aux valeurs qu'elles ont à l'état critique, sont liées par des relations numériques, indépendantes de la nature du corps.

Ce résultat remarquable constitue ce que M. Van der Waals a appelé la *loi des états correspondants* en définissant comme il suit les *valeurs correspondantes* des diverses variables de l'état d'un corps.

Soit λ l'une quelconque des variables de l'état d'un fluide; les valeurs λ, λ' de cette variable relatives à deux corps différents sont dites *correspondantes* lorsqu'elles sont proportionnelles aux valeurs λ_c, λ'_c de cette variable correspondant, pour ces deux corps, à l'état critique, c'est-à-dire lorsqu'on a $\frac{\lambda}{\lambda_c} = \frac{\lambda'}{\lambda'_c}$.

En admettant cette définition, on pourra dire, d'après ce qui précède, que, si plusieurs corps se trouvent à des températures absolues correspondantes, leurs tensions de vapeur saturée à ces températures sont aussi des tensions ou pressions correspondantes; les volumes de ces corps, liquides ou vapeurs à l'état de saturation, sont de même des volumes correspondants.

Cette loi importante a été vérifiée, par M. Van der Waals, pour les tensions de vapeur saturée et, récemment, par M. Mathias, pour les volumes.

89. Équation limite des fluides. — Il résulte de l'équation (30) que, si v diminue en se rapprochant de α, la valeur du pre-

Digitized by Google

mier terme de p devient prépondérante et la prédominance de ce terme est encore plus sensible si, admettant pour $f(T)$ la forme $\frac{K}{T}$ ou $K\varepsilon^{-T}$, on suppose que la température T ait de grandes valeurs. Ces circonstances se présentent généralement dans les effets des explosifs en vase clos; car les produits de leur décomposition sont alors très condensés et leur température est considérable. La loi des pressions est, dans ce cas, sensiblement représentée par la formule

$$p = \frac{RT}{v - \alpha}, \tag{40}$$

qui ne diffère de celle des gaz parfaits que par la présence du covolume α.

Dans ces conditions extrêmes de température et de pression, les lois thermodynamiques des fluides se déduisent de celles qui ont été établies, au chapitre III, pour les gaz parfaits, en remplaçant dans toutes les formules v par $v - \alpha$.

90. On voit ainsi quelle est l'importance du covolume α dans l'étude des effets des explosifs; la valeur de cet élément a été déterminée approximativement avec les résultats des expériences de M. Amagat [1].

Les premières déterminations, faites par M. Sarrau, sont résumées dans le tableau suivant qui fait connaître, pour quelques gaz, le rapport $\frac{\alpha}{v_0}$ du covolume au volume spécifique et la valeur du covolume α, le décimètre étant pris pour unité.

	$\frac{\alpha}{v_0}$.	α.
Hydrogène	0,000887	9,900
Azote	0,001359	1,083
Oxygène	0,000890	0,621
Formène	0,001091	1,522
Acide carbonique	0,000866	0,439
Éthylène	0,000967	0,970

Il est très remarquable que, pour des gaz très différents, les

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. XCIV; 1882.

Digitized by Google

valeurs de $\frac{\alpha}{v_0}$ soient très voisines; d'ailleurs, la détermination du covolume, par les nombres expérimentaux, est difficile et la nature des formules est telle que l'on peut faire notablement varier cet élément sans que les résultats des expériences utilisées dans le calcul cessent d'être bien représentés. On peut donc admettre, au degré d'exactitude que comportent les déterminations, que le covolume d'un gaz est proportionnel à son volume spécifique et prendre, pour le rapport $\frac{\alpha}{v_0}$, ainsi que l'ont proposé MM. Mallard et Le Chatelier, la valeur 0,001, qui est à très peu près la moyenne des nombres du tableau (1).

CHAPITRE VI.

CONSÉQUENCES DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE.

I. — Transformations réversibles des systèmes à deux variables.

91. Considérons un corps, d'un poids égal à l'unité, à température uniforme, en équilibre sous une pression extérieure normale et uniforme. Si son état est défini par deux paramètres x, y, les quantités t, v, p (température, volume, pression) sont des fonctions déterminées de ces paramètres; la quantité de chaleur dq absorbée dans une transformation élémentaire peut être mise sous la forme $P\,dx + Q\,dy$, P et Q désignant des fonctions de x, y; le travail correspondant des forces extérieures est $d\mathfrak{T}_e = -p\,dv$.

D'après les deux principes, les quantités $dq - Ap\,dv$, $\frac{dq}{T}$, réductibles à la forme $P\,dx + Q\,dy$, sont des différentielles exactes.

La condition nécessaire et suffisante pour qu'une expression $P\,dx + Q\,dy$ soit une différentielle exacte est que l'on ait $\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$; en appliquant successivement cette condition aux expressions

(1) *Mém. des poudr. et salp.*, t. II, p. 144; 1884-1889.

Digitized by Google

$dq - \mathrm{A}p\,dv$ et $\frac{dq}{\mathrm{T}}$, on obtient deux équations qui, dans le cas considéré, résument toutes les conséquences de la théorie.

On pourrait établir ces équations en attribuant à dq la forme générale $\mathrm{P}\,dx + \mathrm{Q}\,dy$, mais la généralité des formules que l'on obtiendrait ainsi n'offre aucune utilité; on se bornera à considérer le cas où l'une des variables est la température t, l'autre variable étant d'ailleurs quelconque. On supposera donc que l'état du corps soit déterminé par les deux variables t et x, de telle sorte que l'expression de dq soit réductible à la forme

$$dq = \gamma\,dt + \lambda\,dx. \tag{41}$$

Les coefficients de γ, λ, fonctions de t, x, présentent alors une signification physique qu'il importe de préciser.

Le coefficient γ est une *chaleur spécifique*, il mesure, pour l'unité de poids du corps, le rapport $\frac{dq}{dt}$ évalué en laissant x constant.

Le coefficient λ mesure le rapport $\frac{dq}{dt}$ évalué en laissant t constant; on l'appelle *chaleur latente*.

92. Relation déduite du principe de l'équivalence. — En remplaçant dq par sa valeur (41) et dv par $\frac{\partial v}{\partial t}\,dt + \frac{\partial v}{\partial x}\,dx$, on a

$$dq - \mathrm{A}p\,dv = \left(\gamma - \mathrm{A}p\,\frac{\partial v}{\partial t}\right)dt + \left(\lambda - \mathrm{A}p\,\frac{\partial v}{\partial x}\right)dx.$$

La condition d'intégrabilité

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\lambda - \mathrm{A}p\,\frac{\partial v}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\gamma - \mathrm{A}p\,\frac{\partial v}{\partial t}\right)$$

donne, en effectuant les calculs,

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} - \frac{\partial \gamma}{\partial x} = \mathrm{A}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\,\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\,\frac{\partial v}{\partial t}\right). \tag{42}$$

93. Relation déduite du principe de Carnot-Clausius. — De même, en exprimant que la quantité

$$\frac{dq}{\mathrm{T}} = \frac{\gamma}{\mathrm{T}}\,dt + \frac{\lambda}{\mathrm{T}}\,dx$$

Digitized by Google

est une différentielle exacte, on trouve la relation

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} - \frac{\partial \gamma}{\partial x} = \frac{\lambda}{T}. \tag{43}$$

94. Relations déduites des deux principes. — Au système des deux équations (42), (43), on peut substituer le suivant, qui lui est équivalent,

$$\lambda = AT\left(\frac{\partial p}{\partial t}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial t}\right), \tag{44}$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} = T\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\lambda}{T}\right). \tag{45}$$

Ces deux équations résument les conséquences de la théorie; on va les appliquer à quelques cas particuliers.

II. — Transformations sans changement d'état.

95. Lorsque le corps se transforme sans changer d'état physique, les trois variables t, v, p sont liées par l'équation caractéristique (n° 56); on peut prendre deux de ces variables comme variables indépendantes. Nous supposerons successivement que (t, v) et (t, p) soient les variables indépendantes.

96. Variables (t, v). — Désignant par c, l les valeurs de γ, λ dans le cas où les variables sont (t, v), on a

$$dq = c\,dt + l\,dv, \tag{46}$$

et le coefficient c est la *chaleur spécifique à volume constant*. La variable x se confondant avec v, on a

$$\frac{\partial v}{\partial x} = 1, \qquad \frac{\partial v}{\partial t} = 0;$$

les relations (44) et (45) deviennent ainsi

$$l = AT\frac{\partial p}{\partial t}, \tag{47}$$

$$\frac{\partial c}{\partial v} = AT\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}. \tag{48}$$

La première de ces relations montre que la chaleur latente l est

Digitized by Google

déterminée par l'équation caractéristique en vertu de laquelle p est donné en fonction de (t, v).

La deuxième conduit à une conséquence importante ; il en résulte que, si $\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$ est nul, $\frac{\partial c}{\partial v}$ l'est aussi. Donc, *si la pression est une fonction linéaire de la température, la chaleur spécifique sous volume constant est indépendante du volume ; elle ne peut être fonction que de la température.*

97. Variables (t, p). — Désignant par c', l' les valeurs de γ, λ dans le cas où les variables sont (t, p), on a

$$dq = c'\,dt + l'\,dp, \tag{49}$$

et le coefficient c' est la *chaleur spécifique à pression constante*. La variable x se confondant avec p, on a

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 1, \quad \frac{\partial p}{\partial t} = 0,$$

et les relations (44), (45) deviennent

$$l' = -\mathrm{AT}\frac{\partial v}{\partial t}, \tag{50}$$

$$\frac{\partial c'}{\partial p} = -\mathrm{AT}\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}. \tag{51}$$

Il résulte de la deuxième de ces équations que, si le volume est une fonction linéaire de la température, la chaleur spécifique à pression constante est indépendante de la pression ; elle ne peut être fonction que de la température. C'est ce qui est vérifié, pour l'acide carbonique, par les expériences de Regnault.

98. Différence des deux chaleurs spécifiques. — La relation (47) peut être mise sous une autre forme faisant connaître la différence $c' - c$.

En effet, en égalant les deux valeurs (46) et (49) de dq, il vient

$$(c' - c)\,dt - l\,dv + l'\,dp = 0. \tag{52}$$

D'autre part, considérant p comme fonction de (v, t), on a

$$dp = \frac{\partial p}{\partial t}dt + \frac{\partial p}{\partial v}dv,$$

Digitized by Google

ou bien

$$(53)\qquad \frac{\partial p}{\partial t}\,dt + \frac{\partial p}{\partial v}\,dv - dp = 0.$$

Par suite, en identifiant les équations (52) et (53),

$$\frac{c'-c}{\frac{\partial p}{\partial t}} = \frac{l}{-\frac{\partial p}{\partial v}} = \frac{l'}{-1},$$

d'où

$$c'-c = -l\,\frac{\partial p}{\partial t}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)^{-1}$$

et, en remplaçant l par sa valeur (47),

$$(54)\qquad c'-c = -\mathrm{AT}\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)^{2}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)^{-}.$$

La différence des deux chaleurs spécifiques est donc déterminée par l'équation caractéristique qui donne p en fonction de (t, v).

On obtient une expression analogue

$$(55)\qquad c'-c = -\mathrm{AT}\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)^{2}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)^{-1},$$

en prenant (t, p) comme variables indépendantes.

99. Pour un gaz, suivant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on a

$$p = \frac{\mathrm{RT}}{v},\qquad \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\mathrm{R}}{v},\qquad \frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{\mathrm{RT}}{v^2},$$

et la formule devient

$$(56)\qquad c'-c = \mathrm{AR}.$$

La différence des deux chaleurs spécifiques est donc constante, alors même que ces chaleurs spécifiques varient avec la température.

En remplaçant enfin R par $\frac{p_0 v_0}{273}$, et en ayant égard à la relation $v_0 = \frac{h}{\varpi}$ qui lie le volume spécifique au poids moléculaire, on a

$$(57)\qquad \varpi c' - \varpi c = \frac{\mathrm{A}hp_0}{273},$$

Digitized by Google

ce qui exprime que la différence des chaleurs moléculaires est la même pour tous les corps suivant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

D'après les nombres du n° 55, cette constante est égale à 1,983, en prenant égal à 2 le poids moléculaire de l'hydrogène.

Dans les applications, on peut admettre $\varpi c' = 6{,}8$, $\varpi c = 4{,}8$, pour les gaz simples ou composés sans condensation (n° 39 et 40); il en résulte, pour tous les gaz, $\varpi c' - \varpi c = 2$.

III. — Transformations avec changement d'état.

100. Considérons le mélange d'un liquide et de sa vapeur saturée; dans les conditions définies au n° 75, la transformation de ce mélange est réversible et son état est déterminé par deux variables, la température t et le poids x de la vapeur.

Dans la formule $dq = \gamma\, dt + \lambda\, dx$, le coefficient λ représente alors la *chaleur latente de vaporisation;* il est fonction de t seulement.

D'ailleurs, en désignant par u, u' les volumes de l'unité de poids de la vapeur et du liquide, et par v le volume du mélange, on a

$$v = ux + u'(1 - x) = u' + (u - u')x,$$

d'où

$$\frac{\partial v}{\partial x} = u - u';$$

la pression p, qui est celle de la vapeur saturée, ne dépendant que de t, on a

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Par suite, la relation (44) devient

$$\lambda = \mathrm{AT}(u - u')\frac{dp}{dt}. \tag{58}$$

Le second membre de l'équation (45) est, dans le cas actuel, une fonction de t seulement et, en intégrant par rapport à x, il vient

$$\gamma = m' + \mathrm{T}\,\frac{d\left(\frac{\lambda}{\mathrm{T}}\right)}{dt}\,x,$$

Digitized by Google

m' désignant une fonction de t. On pose ordinairement

$$T\frac{d\left(\frac{\lambda}{T}\right)}{dt} = m - m',$$

d'où

(59) $$\gamma = m' + (m - m')x.$$

On voit ainsi la signification physique des quantités m, m'; elles sont respectivement les valeurs de γ correspondant à $x = 1$ et $x = 0$. On se figure les transformations relatives à ces deux cas en supposant que, dans la figure du n° 75, le point représentatif de l'état du mélange se déplace, à partir du point A sur la courbe AC dans le premier cas, à partir du point B sur la courbe AC dans le second cas.

Le coefficient a été nommé par Clausius *chaleur spécifique de la vapeur saturée et sèche;* la remarque précédente explique cette dénomination.

IV. — L'énergie et l'entropie.

101. Lorsque, dans les conditions définies au n° **91**, un corps subit une transformation réversible, les quantités $dq - \mathrm{A}p\,dv$, $\frac{dq}{T}$ sont des différentielles exactes. On peut donc poser

(60) $$dU = dq - \mathrm{A}p\,dv, \qquad dS = \frac{dq}{T},$$

U et S désignant des fonctions des variables de l'état du corps; ces fonctions sont, par définition, l'*énergie* et l'*entropie*.

Lorsque l'état du corps est défini par deux variables (x, y), chacune des quantités $dq - \mathrm{A}p\,dv$, $\frac{dq}{T}$ est réductible à la forme $P\,dx + Q\,dy$ et la détermination des fonctions V et S est ramenée à ce problème d'analyse :

Étant donnée une expression $P\,dx + Q\,dy$, *dans laquelle* P *et* Q *sont des fonctions de* x, y *remplissant la condition*

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x},$$

Digitized by Google

trouver une fonction $\varphi(x, y)$ *dont cette expression soit la différentielle totale.*

Nous rappelons la solution de ce problème.

102. Rappel d'une formule d'analyse. — La fonction $\varphi(x, y)$, ayant P comme dérivée partielle par rapport à x, doit être renfermée dans l'intégrale indéfinie de $P\,dx$ par rapport à x, y étant considéré comme une constante. Elle est donc comprise dans l'expression $\int_{x_0}^{x} P\,dx + u$, u étant une fonction arbitraire de y.

Il reste à déterminer cette fonction de manière que la dérivée partielle par rapport à y soit Q. Or cette dérivée est

$$\int_{x_0}^{x} \frac{\partial P}{\partial y}\,dx + \frac{du}{dy} \qquad \text{ou} \qquad \int_{x_0}^{x} \frac{\partial Q}{\partial x}\,dx + \frac{du}{dy},$$

ou enfin, $Q - Q_0 + \frac{du}{dy}$, Q_0 désignant ce que devient la fonction Q lorsque l'on y remplace x par x_0.

Il est donc nécessaire et suffisant que l'on ait

$$\frac{du}{dy} - Q_0 = 0 \qquad \text{ou} \qquad u = \int_{y_0}^{y} Q_0\,dy + C.$$

Il existe donc nécessairement une fonction de x, y dont $P\,dx + Q\,dy$ est la différentielle; et la valeur la plus générale de cette fonction est

$$\varphi(x, y) = \int_{x_0}^{x} P\,dx + \int_{y_0}^{y} Q_0\,dy + C, \tag{61}$$

C étant une constante arbitraire.

103. Cas des gaz parfaits. — Considérons un corps suivant les lois de Mariotte et de Gay-Lussac; on a, d'après la formule (19) du n° **49**,

$$dq = c\,dt + Ap\,dv.$$

Il en résulte

$$dU = c\,dt,$$

$$dS = \frac{c}{T}\,dt + \frac{Ap}{T}\,dv,$$

Digitized by Google

et, par l'équation $pv = \mathrm{RT}$, cette dernière formule devient

$$dS = \frac{c}{T}\,dt + AR\,\frac{dv}{v}.$$

La chaleur spécifique c est fonction de t seulement (n° 96); par suite, les variables sont séparées dans les expressions $d\mathrm{U}$, $d\mathrm{S}$ et l'on a, par intégration immédiate,

$$(62)\qquad U = \int c\,dt,$$

$$(63)\qquad S = \int \frac{c}{T}\,dt + AR\,lv.$$

Pour les gaz simples ou composés sans condensation, c est sensiblement constant. On a donc, pour ces corps,

$$(64)\qquad U = ct + a,$$

$$(65)\qquad S = clt + AR\,lv + b,$$

a et b désignant des constantes arbitraires.

En remplaçant v par $\frac{\mathrm{RT}}{p}$ et en ayant égard à la relation $c' - c = \mathrm{AR}$ (n° 98), la formule (65) peut être remplacée par la suivante :

$$(65\ bis)\qquad S = c'\,l\mathrm{T} - AR\,lp + b'$$

dans laquelle (t, p) sont les variables indépendantes.

104. Cas général. — Cherchons maintenant U et S, pour un corps quelconque, en prenant (t, v) comme variables indépendantes.

On a, dans ce cas, $dq = c\,dt + l\,dv$, avec $l = \mathrm{AT}\,\frac{\partial p}{\partial t}$ (n° 96); par suite,

$$(66)\qquad dU = c\,dt + A\left(T\,\frac{\partial p}{\partial t} - p\right) dv,$$

$$(67)\qquad dS = \frac{c}{T}\,dt + A\,\frac{\partial p}{\partial t}\,dv.$$

Si l'on applique la formule (61), en intégrant d'abord par rap-

Digitized by Google

port à v, il vient

(68) $$U = \int_{v_0}^{v} \left(T \frac{\partial p}{\partial t} - p\right) dv + \int c_0 \, dt,$$

(69) $$S = \int_{v_0}^{v} \frac{\partial p}{\partial t} \, dv + \int \frac{c_0}{T} \, dt,$$

c_0 étant la valeur de c correspondant à la valeur v_0 du volume.

105. Appliquons ces formules à un fluide admettant l'équation caractéristique de Clausius.

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{f(T)}{(v + \beta)^2}.$$

En attribuant à la limite inférieure v_0 une valeur infiniment grande, la chaleur spécifique c_0 se confond avec celle du fluide à l'état gazeux parfait et, des formules (68) et (69), on déduit les suivantes :

(70) $$U = \frac{A[T f'(T) - f(T)]}{v + \beta} + \int c_0 \, dt,$$

(71) $$S = AR\,l(v - \alpha) + \frac{A f'(T)}{v + \beta} + \int \frac{c_0}{T} \, dt,$$

Les intégrales indéfinies qui figurent dans ces formules introduisent des constantes arbitraires.

106. D'après la formule (65), on a

$$c = \frac{\partial U}{\partial t};$$

en attribuant à U la valeur (70), l'expression de c devient

(72) $$c = c_0 + \frac{AT f''(T)}{v + \beta}.$$

La forme particulière que cette dernière relation assigne à la chaleur spécifique à volume constant permet d'apprécier l'influence exercée sur cet élément par les causes physiques perturbatrices, pour les gaz, des lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

107. Pour les solides, ou les liquides éloignés de l'état critique, les variables (t, p) sont celles qui se prêtent le mieux à l'utilisation

Digitized by Google

des données expérimentales (chaleurs spécifiques, coefficients de dilatation et de compressibilité).

En les adoptant, on a $dq = c'\,dt + l'\,dp$, avec $l' = -\mathrm{AT}\,\frac{\partial v}{\partial t}$ (n° **97**); par suite

$$(73)\qquad d\mathrm{U} = \left(c' - \mathrm{A}p\,\frac{\partial v}{\partial t}\right) dt - \mathrm{A}\left(\mathrm{T}\,\frac{\partial v}{\partial t} + p\,\frac{\partial v}{\partial p}\right) dp,$$

$$(74)\qquad d\mathrm{S} = \frac{c'}{\mathrm{T}}\,dt - \mathrm{A}\,\frac{\partial v}{\partial t}\,dp.$$

En intégrant d'abord par rapport à p, les formules (61) donnent

$$(75)\qquad \mathrm{U} = -\mathrm{A}\int_{p_0}^{p}\left(\mathrm{T}\,\frac{\partial v}{\partial t} + p\,\frac{\partial v}{\partial p}\right) dp + \int\left(c'_0 - \mathrm{A}p_0\,\frac{\partial v_0}{\partial t}\right) dt,$$

$$(76)\qquad \mathrm{S} = -\mathrm{A}\int_{p_0}^{p}\frac{\partial v}{\partial t} \qquad + \int\frac{c'_0}{\mathrm{T}}\,dt,$$

c'_0 et v_0 désignant les valeurs de c' et v correspondant à la valeur p_0 de la pression. Si donc on prend pour p_0 la pression atmosphérique normale, c'_0 est la chaleur spécifique à pression constante déterminée dans les conditions ordinaires des expériences.

Il est à remarquer que, pour les corps considérés, les variations de volume dues à la chaleur ou à la compression sont extrêmement faibles, de sorte que les valeurs de $\frac{\partial v}{\partial t}$ et $\frac{\partial v}{\partial p}$ sont extrêmement petites; on a donc approximativement

$$(77)\qquad \mathrm{U} = \int c'_0\,dt, \qquad = \int\frac{c'_0}{\mathrm{T}}\,dt.$$

Pour les solides et les liquides peu compressibles, la chaleur spécifique à pression constante, déterminée dans les conditions habituelles, sous la pression atmosphérique normale, est donc l'élément le plus important dans le calcul de l'énergie et de l'entropie.

V. — Fonctions caractéristiques de Massieu.

108. La fonction H. — La quantité de chaleur absorbée dans une transformation réversible élémentaire peut se mettre sous l'une des deux formes

$$dq = d\mathrm{U} + \mathrm{A}p\,dv, \qquad dq = \mathrm{T}\,d\mathrm{S},$$

Digitized by Google

U, S, p, v (énergie, entropie, pression, volume) étant des fonctions des variables de l'état du corps.

Lorsque ces variables sont au nombre de deux, on peut prendre (t, v) comme variables indépendantes et, pour l'étude des transformations thermiques du corps, il est nécessaire de connaître U, S, p en fonction de ces variables.

Ces fonctions ne sont pas indépendantes l'une de l'autre, car elles doivent remplir la condition

$$\text{(78)} \qquad T\,dS = dU + Ap\,\partial v,$$

qui équivaut à ces deux équations

$$T\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial U}{\partial t}, \qquad T\frac{\partial S}{\partial v} = \frac{\partial u}{\partial v} + Ap.$$

M. Massieu a remarqué qu'il existe une fonction H dont les fonctions U, S, p peuvent se déduire et que les théorèmes généraux laissent complètement arbitraire.

Cette fonction, dite *caractéristique,* a pour expression

$$\text{(79)} \qquad H = TS - U.$$

On a, en effet,

$$dH = T\,dS + S\,dt - dU,$$

et, d'après (78),

$$dH = S\,dt + Ap\,dv,$$

d'où résultent les deux relations

$$\text{(80)} \qquad S = \frac{\partial H}{\partial t}, \qquad Ap = \frac{\partial H}{\partial v}.$$

On a, de plus,

$$U = TS - H,$$

et, en remplaçant S par $\frac{\partial H}{\partial t}$,

$$\text{(81)} \qquad U = T\frac{\partial H}{\partial t} - H.$$

Enfin, en identifiant avec TdS l'expression $dq = c\,dt + l\,dv$ (nº 96), on a, pour la chaleur spécifique c et la chaleur latente l,

$$c = T\frac{\partial S}{\partial t}, \qquad l = T\frac{dS}{dv},$$

Digitized by Google

et, en remplaçant S par $\frac{\partial H}{\partial t}$,

$$c = T\frac{\partial^2 H}{\partial t^2}, \qquad l = T\frac{\partial^2 H}{\partial t\,\partial v}. \tag{82}$$

Ainsi, toutes les fonctions qu'il est utile de connaître dans la transformation thermique du corps s'expriment au moyen de la fonction H et de ses dérivées du premier et du second ordre.

109. La fonction H'. — Une expression analogue s'obtient, avec les variables (t, p), au moyen de la fonction

$$H' = TS - U - Apv. \tag{83}$$

En effet, en ayant égard à la relation (78), on trouve

$$dH' = S\,dt - Av\,dp,$$

d'où résultent ces deux relations

$$S = \frac{\partial H'}{\partial t}, \qquad Av = -\frac{\partial H'}{\partial p}. \tag{84}$$

On a, de plus,

$$U = T\frac{\partial H'}{\partial t} - H'. \tag{85}$$

Enfin, en identifiant avec $T\,dS$ l'expression $dq = c'\,dt + l'\,dp$ (n° 97), on trouve, pour la chaleur spécifique c' et la chaleur latente l',

$$c' = T\frac{\partial^2 H'}{\partial t^2}, \qquad l' = T\frac{\partial^2 H'}{\partial t\,\partial p}, \tag{86}$$

de sorte que les fonctions U, S, v, c', l' sont exprimées au moyen de la fonction H' et de ses dérivées du premier et du second ordre.

110. Théorème de Gibbs. — L'emploi des fonctions de Massieu, étendu aux systèmes dont l'état est défini par un nombre quelconque de paramètres, permet de présenter sous une forme nouvelle la condition nécessaire pour qu'une transformation thermique soit réalisable.

Considérons un système à température uniforme, en supposant que les forces extérieures se réduisent à une pression normale et uniforme. Supposons, de plus, que la nature de ce système soit

Digitized by Google

telle que l'on puisse, dans chacun de ses états, définir l'énergie U et l'entropie S, et exprimer ces quantités en fonction de certains paramètres dont la variation représente les changements d'état, physiques, chimiques, électriques, ... qui peuvent se produire dans le système. Les quantités T, v, p (température absolue, volume, pression) étant alors, comme U et S, des fonctions déterminées de ces paramètres, il sera possible d'exprimer en fonction des mêmes variables les fonctions

$$H = TS - U \qquad \text{et} \qquad H' = TS - U - Apv.$$

111. Cela posé, la condition de possibilité d'une transformation infiniment petite du système s'exprime par l'inégalité $dq < T\,dS$ (n° 74); mais, d'après le principe de l'équivalence, on a

$$dq = dU + A\,p\,dv;$$

par suite, la condition peut s'écrire

$$dU + Ap\,dv < T\,dS$$

ou

$$T\,dS - dU > Ap\,dv.$$

Mais on a

$$dH = T\,dS + S\,dt - dU;$$

par suite, la condition devient

$$(87) \qquad dH > S\,dt + Ap\,dv.$$

Telle est la nouvelle condition de possibilité de la transformation.

Si l'on suppose $dt = 0$, $dv = 0$, il vient $dH > 0$; donc, *pour qu'une transformation soit réalisable, à température et à volume constants, il est nécessaire que, dans cette transformation, la fonction* H *soit croissante.*

Corollaire. — *Tout état d'un système dans lequel la fonction* H *est un maximum parmi les valeurs que cette quantité peut prendre, à une température et sous un volume déterminés, est un état d'équilibre stable.*

En effet, on ne peut passer de cet état à un autre sans une diminution de la fonction H, et cette diminution est impossible,

Digitized by Google

d'après le théorème, si la température et le volume ne changent pas.

112. Considérons maintenant la fonction $H' = TS - U - Apv$. On a

$$H = H' + Apv,$$

d'où

$$dH = dH' + Ap\,dv + Av\,dp.$$

Portant cette valeur de dH' dans l'inégalité (87), celle-ci devient

$$dH' > S\,dt - Av\,dp. \tag{88}$$

Cette nouvelle condition se réduit à $dH' > 0$, lorsque la température et la pression restent constantes; donc, *pour qu'une transformation soit réalisable, à température et à pression constantes, il est nécessaire que, dans cette transformation, la fonction* H' *soit croissante.*

On en conclut, comme précédemment, que *tout état d'un système, dans lequel la fonction* H' *est un maximum parmi les valeurs que cette quantité peut prendre, à une température et sous une pression déterminées, est un état d'équilibre stable.*

113. Le potentiel thermodynamique. — MM. Gibbs, von Helmholtz et Duhem ont fait usage des fonctions caractéristiques de M. Massieu dans de nombreuses et importantes recherches. Au lieu des fonctions H et H', ils considèrent les fonctions

$$\mathfrak{F} = E(U - TS), \qquad \mathfrak{F}' = E(U - TS) + pv,$$

qui sont les fonctions H, H' multipliées par — E.

La fonction $\mathfrak{F}$ est nommée *énergie libre* par M. von Helmholtz, *potentiel thermodynamique interne* par M. Duhem.

M. Gibbs s'est servi de ces fonctions dans l'étude de la dissociation des corps gazeux. M. von Helmholtz les a appliquées à l'interprétation des phénomènes thermiques qui se manifestent dans la pile voltaïque. M. Duhem en a fait de nouvelles applications à la mécanique chimique et aux phénomènes électriques.

Digitized by Google

CHAPITRE VII.

LA CHALEUR CONSIDÉRÉE COMME UN MODE DE MOUVEMENT.

---

114. Nous n'avons fait, jusqu'à présent, aucune hypothèse sur la nature de la chaleur.

La notion, établie par la thermodynamique, de l'équivalence de la chaleur et du travail, a conduit à considérer l'état thermique des corps comme constitué par des mouvements internes de la matière; cette manière d'envisager les phénomènes est celle que Clausius a adoptée dans sa théorie mécanique des gaz.

Nous allons exposer, au même point de vue, les notions d'une théorie qui, si elle n'a pas atteint son développement définitif, offre au moins l'avantage de rattacher l'explication des phénomènes aux principes généraux de la mécanique rationnelle.

I. — Hypothèses fondamentales.

115. Hypothèses sur la constitution de la matière. — On conçoit les corps comme des assemblages de molécules, et les molécules comme des systèmes d'atomes analogues aux points matériels de la mécanique rationnelle. Entre ces points, on imagine des actions attractives ou répulsives que l'on appelle *forces moléculaires* ou *atomiques,* suivant qu'elles s'exercent entre des molécules différentes ou entre les atomes d'une même molécule. On admet enfin que ces forces sont des *forces centrales* (n° 8), et que leur intensité n'est sensible qu'à des distances très petites.

116. Hypothèse sur la nature de la chaleur. — Nous avons déjà dit (n° 62) que tout corps recevant de la chaleur était regardé comme soumis à l'action de forces émanant de systèmes extérieurs, et que la quantité de chaleur reçue dans une transformation thermique était supposée proportionnelle au travail de ces forces.

Dans cette hypothèse, on a $\mathfrak{T}_c = Eq$, en désignant par q la quantité de chaleur absorbée; par $\mathfrak{T}_e$ le travail des forces émanant

Digitized by Google

de la source, et par E un coefficient (équivalent mécanique de la chaleur) ne dépendant que du choix des unités.

117. Hypothèse sur la température. — On admet que l'état permanent d'un corps au repos n'est pas un état d'équilibre, mais un état de mouvement interne, dit *stationnaire*, dans lequel le centre de gravité de chaque molécule se meut dans un espace de dimensions très petites, de manière à s'écarter très peu d'une position moyenne fixe.

Soient m la masse d'une molécule et v la vitesse de son centre de gravité; la force vive $\frac{1}{2}mv^2$, dans le mouvement stationnaire, s'écarte très peu d'une valeur moyenne que l'on suppose proportionnelle à la température absolue de la molécule.

Par suite, si l'on appelle T la température absolue d'une molécule et s une constante indépendante de la nature de cette molécule, la force vive moyenne de sa masse concentrée à son centre de gravité est égale à sT, et, dans un corps à température uniforme, la force vive moyenne des masses moléculaires concentrées aux centres de gravité est égale à NsT, N désignant le nombre des molécules.

II. — Équation caractéristique.

118. Théorème de Clausius. — Un corps étant au repos et en équilibre thermique, appliquons le théorème de Villarceau (n° 15) au mouvement stationnaire des centres de gravité des molécules. Chacun de ces points oscillant autour d'une position moyenne fixe, le moment polaire de leur système a une valeur moyenne constante, dont la dérivée par rapport au temps est égale à zéro.

L'équation qui exprime le théorème devient alors, en réduisant tous les termes à leurs valeurs moyennes,

$$\theta = -\tfrac{1}{2}\Sigma(xX + yY + zZ).$$

Il en résulte que *la force vive moyenne est égale à la valeur moyenne du viriel,* théorème énoncé par Clausius avant que Villarceau eût établi la formule générale du n° 15.

Dans l'application de ce théorème, il convient de distinguer les forces extérieures des forces intérieures.

Digitized by Google

119. Supposons que les forces extérieures se réduisent à une pression p normale et uniforme.

Considérons un point (x, y, z) de la surface du corps; un élément ω de surface en ce point supporte une pression $p\omega$ dont les composantes sont $-p\omega\cos\alpha$, $-p\omega\cos\beta$, $-p\omega\cos\gamma$, (α, β, γ) étant les angles directeurs de la normale extérieure à la surface.

Le terme correspondant du viriel est

$$\tfrac{1}{2}p\omega(x\cos\alpha + y\cos\beta + z\cos\gamma),$$

et il faut faire la somme des termes analogues pour tous les points de la surface; mais, si l'on désigne par v le volume du corps, on a, d'après un théorème connu de géométrie,

$$\Sigma\omega x\cos\alpha = \Sigma\omega y\cos\beta = \Sigma\omega z\cos\gamma = v;$$

donc le viriel de la pression extérieure est $\frac{3}{2}pv$.

120. En désignant par ϖ le viriel des forces moléculaires (n° **115**) et remarquant que, d'après ce qui a été dit précédemment (n° **117**), la valeur moyenne de θ est $\mathrm{N}s\mathrm{T}$, on voit que, pour un corps à température uniforme, en repos sous une pression extérieure normale et uniforme, on a la relation

$$\mathrm{N}s\mathrm{T} = \tfrac{3}{2}pv + \varpi, \tag{89}$$

dont les termes doivent être réduits à leurs valeurs moyennes.

121. Supposons enfin que le corps soit isotrope; en admettant, avec Clausius, que, dans un tel milieu, le système des actions exercées par les points d'une molécule sur les points d'une autre molécule puisse être réduit à une force $\varphi(r)$ dirigée suivant la droite qui joint les centres de gravité de ces deux molécules et ne dépendant que de la distance r de ces centres de gravité, on a

$$\varpi = \tfrac{1}{2}\Sigma r\varphi(r) \qquad (\text{n° } 15).$$

L'équation devient alors

$$\mathrm{N}s\mathrm{T} = \tfrac{3}{2}pv + \tfrac{1}{2}\Sigma r\varphi(r), \tag{90}$$

et le terme $\frac{1}{2}\Sigma r\varphi(r)$, réduit à sa valeur moyenne, doit être considéré comme une fonction du volume et de la température.

Il ne suffirait pas de le considérer comme une fonction du vo-

Digitized by Google

lume seulement; car, pour une même valeur du volume attribuant des valeurs déterminées aux distances moyennes des molécules, la valeur moyenne de la fonction $\frac{1}{2}\Sigma r\,\varphi(r)$ de toutes les distances intermoléculaires doit varier avec la forme et les dimensions des trajectoires décrites par les centres de gravité autour de leurs positions moyennes, c'est-à-dire avec chaque état spécial résultant, pour le corps, de la variation de la température sous volume constant.

122. Pression interne. — En désignant par $3\lambda v$ la valeur moyenne de $\Sigma r\,\varphi(r)$, l'équation (90) peut s'écrire

$$\text{(91)} \qquad NsT = \frac{3}{2}(p+\lambda)v.$$

La quantité λ est quelquefois désignée sous le nom de *pression interne;* nous adopterons cette dénomination. Cette quantité doit être considérée, en général, comme une fonction du volume et de la température.

123. En appliquant l'équation (91) à l'unité de poids d'un corps isotrope, cette équation est celle qui lie les variables (t, v, p) pour ce corps en repos sous une pression extérieure normale et uniforme : c'est l'équation caractéristique de ce corps (n° 56).

III. — Principe de l'équivalence.

124. Nous avons déjà remarqué que les hypothèses admises sur la nature de la matière et de la chaleur réduisaient le principe de l'équivalence au principe de l'énergie d'après la relation

$$\text{(92)} \qquad Eq = \Delta H - \mathfrak{T}_e,$$

dans laquelle on désigne par q la quantité de chaleur absorbée, par H l'énergie totale du corps, par $\mathfrak{T}_e$ le travail des forces extérieures (n° 63).

De la relation ainsi obtenue résulte le principe général de l'équivalence thermodynamique : *L'énergie calorifique absorbée par un corps est égale à la variation de l'énergie de ce corps moins le travail des forces extérieures.*

A l'énoncé du principe les hypothèses admises permettent d'ajouter quelques détails relatifs à l'énergie d'un système de mo-

Digitized by Google

lécules. L'énergie totale H est la somme de l'énergie cinétique θ et de l'énergie potentielle u. Évaluons successivement θ et u.

125. Énergie cinétique d'un système de molécules. — Le mouvement le plus général d'une molécule résulte d'un mouvement de translation identique à celui de son centre de gravité et d'un mouvement relatif à ce centre de gravité.

De plus, le mouvement d'un centre de gravité peut être considéré, dans le cas le plus général, comme résultant d'un mouvement moyen *sensible* et du mouvement oscillatoire imperceptible auquel on attribue l'état thermique du corps.

Cela posé, la force vive d'une molécule est égale à la force vive du mouvement relatif au centre de gravité, plus la force vive de la masse moléculaire concentrée au centre de gravité dans le mouvement de ce point (n° 16).

Enfin la force vive, dans le mouvement du centre de gravité, est la somme des forces vives correspondant au mouvement sensible et au mouvement thermique ([1]).

([1]) La décomposition de la force vive, relative au mouvement résultant d'un point en deux parties relatives aux mouvements composants, n'est pas un fait général; on la justifie comme il suit dans le cas spécial dont il s'agit.

On considère le système des centres de gravité comme animé d'un mouvement général auquel se superposent des mouvements oscillatoires très rapides, de sorte que l'on a, pour l'une des coordonnées de l'un des points,

$$x = x_0 + x_1,$$

x_0 étant une fonction quelconque du temps et x_1 une fonction passant, pendant une durée que l'on suppose très petite, par des valeurs successivement positives et négatives, de manière que sa valeur moyenne est nulle.

On a alors

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_0}{dt} + \frac{dx_1}{dt} \quad \text{et} \quad \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \left(\frac{dx_0}{dt}\right)^2 + 2\frac{dx_0}{dt}\frac{dx_1}{dt} + \left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2.$$

Pendant un temps très petit, $\frac{dx_0}{dt}$ reste sensiblement constant, et $\frac{dx_1}{dt}$ passe par des valeurs positives et négatives dont la moyenne est nulle; il en résulte que le second terme de $\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ a une valeur négligeable par rapport à celle des deux autres, et l'on a, en réduisant les termes à leurs valeurs moyennes,

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \left(\frac{dx_0}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dx_1}{dt}\right)^2.$$

En ajoutant les relations analogues dans les mouvements projetés sur OY et

Digitized by Google

En résumé, la force vive d'une molécule se compose de trois termes :

1° La force vive de la masse moléculaire concentrée au centre de gravité dans le mouvement sensible de ce point;

2° La force vive de la masse moléculaire concentrée au centre de gravité dans le mouvement thermique de ce point;

3° La force vive des atomes de la molécule dans le mouvement relatif au centre de gravité.

La valeur moyenne du second de ces termes est, par hypothèse, égale à sT, T étant la température absolue de la molécule (n° **117**); soit e la valeur du troisième terme.

Si donc on représente par θ_0 la force vive du mouvement sensible et par θ l'énergie cinétique du système, on peut écrire

$$\theta = \theta_0 + s\Sigma T + \Sigma e, \tag{93}$$

en réduisant tous les termes à leurs valeurs moyennes.

126. Énergie potentielle. — D'après un théorème précédent (n° **20**), l'énergie potentielle du système est la somme des énergies potentielles des molécules, plus le potentiel des forces moléculaires.

Soient u_0 ce potentiel et f l'énergie potentielle d'une molécule; l'énergie potentielle du corps est

$$u = \Sigma f + u_0. \tag{94}$$

127. Énergie totale. — En ajoutant θ et u, on a, pour l'énergie totale,

$$H = \theta_0 + s\Sigma T + \Sigma(e + f) + u_0, \tag{95}$$

en réduisant toujours les termes à leurs valeurs moyennes.

La somme $e + f$ est l'énergie interne d'une molécule; on peut l'appeler *énergie moléculaire*. En la représentant par ω, il vient

$$H = \theta_0 + s\Sigma T + \Sigma\omega + u_0. \tag{96}$$

---

sur OZ, on voit que la force vive d'un point dans le mouvement résultant est la somme de sa force vive dans le mouvement sensible et de sa force vive dans le mouvement thermique.

Digitized by Google

128. Soit, en particulier, un corps au repos, isotrope et à température uniforme. Le terme θ_0, relatif au mouvement sensible, se réduit à zéro; la somme ΣT devient NT, N étant le nombre des molécules; enfin, dans l'hypothèse du n° **121**, la valeur de u_0 se confond avec l'énergie potentielle du système de points obtenu en imaginant la masse de chaque molécule concentrée à son centre de gravité. En désignant alors par $\varphi(r)$ l'action mutuelle de deux molécules et posant $\psi(r) = \int \varphi(r)\, dr$, on a

$$u_0 = \Sigma \psi(r) \qquad (\text{n}^\circ\ 8).$$

On peut donc écrire

$$H = NsT + \Sigma\omega + \Sigma\psi(r). \tag{97}$$

Les valeurs moyennes de u_0 et ω, comme celle du viriel interne, doivent être considérées comme dépendant, en général, du volume et de la température.

IV. — Principe de Carnot-Clausius.

129. D'après ce qui précède, le principe de l'équivalence peut être considéré comme réduit aux lois ordinaires de la Mécanique. Une réduction analogue n'a été accomplie jusqu'à présent, pour le principe de Carnot, que dans des cas particuliers.

Nous allons établir ce principe, sous la forme analytique qui lui a été assignée par Clausius, dans le cas d'un corps isotrope soumis à une pression normale et uniforme, en supposant les distances intermoléculaires très grandes par rapport à l'amplitude des mouvements stationnaires et par rapport aux dimensions des molécules.

Dans cette hypothèse, chaque distance r diffère très peu de sa valeur moyenne r_0, et les valeurs moyennes des sommes $\Sigma r\varphi(r)$, $\Sigma\psi(r)$ sont, dans une première approximation, $\Sigma r_0\varphi(r_0)$, $\Sigma\psi(r_0)$; elles dépendent alors du volume seulement.

L'énergie moléculaire ω devient une fonction de la température seulement; car les dimensions des molécules étant très petites par rapport aux distances de leurs centres de gravité, la structure de l'une d'elles doit être déterminée par les actions mutuelles des points qui la composent plutôt que par les actions

Digitized by Google

exercées sur ces points par les molécules voisines. On peut donc supposer que l'énergie moléculaire n'est pas modifiée par la variation des distances intermoléculaires et, par suite, qu'elle ne dépend pas du volume.

Elle dépend nécessairement de la température, soit parce que, par suite des actions intermoléculaires, la force vive relative au centre de gravité varie avec la force vive de translation, soit parce que l'énergie potentielle de chaque molécule est elle-même modifiée, comme on est conduit à l'admettre d'après les phénomènes de dissociation.

130. On a alors, dans chaque état correspondant à un système de valeurs (t, v),

$$\text{(98)} \qquad \text{N}s\text{T} = \tfrac{3}{2}(p+\lambda)v$$

avec

$$3\lambda v = \Sigma r_0\,\varphi(r_0) \qquad (\text{n}^\circ\ 122).$$

On a aussi

$$\text{(99)} \qquad \text{H} = \text{N}s\text{T} + \Sigma\omega + \Sigma\,\psi(r_0)$$

avec

$$\psi(r_0) = \int \varphi(r_0)\,dr_0 \qquad (\text{n}^\circ\ 128).$$

De plus, $\Sigma\omega$ est une fonction de t seulement.

131. Si l'on passe de l'état considéré à un état infiniment voisin, la variation de l'énergie est

$$d\text{H} = \left(\text{NS} + \frac{d\Sigma\omega}{dt}\right)dt + \Sigma\,d\psi(r_0).$$

Mais on a

$$d\psi(r_0) = \varphi(r_0)\,dr_0;$$

de plus, le milieu déformé, toujours isotrope, étant resté semblable à lui-même, la dilatation linéaire $\frac{dr_0}{r_0}$, d'une distance quelconque r_0, est égale au tiers de la dilatation cubique $\frac{dv}{v}$. Il en résulte

$$dr_0 = \frac{1}{3}\,r_0\,\frac{dv}{v}$$

et

$$\Sigma\,d\psi(r_0) = \frac{1}{3}\,\frac{dv}{v}\,\Sigma r_0\,\varphi(r_0) = \lambda v.$$

Digitized by Google

Par suite, en posant $\sum \frac{d\omega}{dt} = \mathrm{N}s\varepsilon$, on peut écrire

$$(100) \qquad d\mathrm{H} = \mathrm{N}s(1+\varepsilon)\,dt + \lambda\,dv,$$

ε étant une fonction de t.

132. D'après le principe de l'équivalence, l'énergie calorifique $\mathrm{E}\,dq$, absorbée dans la transformation, est égale à la variation $d\mathrm{H}$ diminuée du travail $-p\,dv$ de la pression extérieure; on a donc

$$dq = \mathrm{AN}s(1+\varepsilon)\,dt + \mathrm{A}(p+\lambda)\,dv,$$

et, en éliminant $p+\lambda$ entre cette équation et l'équation (98),

$$(101) \qquad dq = \mathrm{AN}s\left[(1+\varepsilon)\,dt + \frac{2\mathrm{T}}{3v}\,dv\right].$$

Cette expression conduit au principe de Carnot, car, en la divisant par T, on obtient la valeur

$$(102) \qquad \frac{dq}{\mathrm{T}} = \mathrm{AN}s\left(\frac{1+\varepsilon}{\mathrm{T}}\,dt + \frac{2}{3}\,\frac{dv}{v}\right),$$

qui est une différentielle exacte.

133. La démonstration précédente ne s'applique qu'à la transformation thermique d'un corps, sans modification de l'état physique et de l'état chimique de ce corps; elle suppose même des conditions restrictives dans ce cas particulier. En fait, la portée du principe, d'après lequel l'intégrale $\int \frac{dq}{\mathrm{T}}$ est nulle dans tout cycle réversible et négative dans tout cycle irréversible, est beaucoup plus étendue; mais l'interprétation mécanique de ce principe, dans toute sa généralité, est encore à découvrir.

V. — Théorie des gaz.

134. On admet généralement que, dans l'état gazeux parfait, les molécules sont à des distances telles que les forces moléculaires sont négligeables; la pression interne λ est alors nulle et l'équation (91) se réduit à la suivante :

$$(103) \qquad \mathrm{N}s\mathrm{T} = \frac{3}{2}pv,$$

caractéristique des lois de Mariotte et de Gay-Lussac.

Digitized by Google

Dans la même hypothèse, le potentiel u_0 se réduit à zéro, et l'on a, pour l'énergie totale,

$$(104) \qquad H = NsT + \Sigma\omega,$$

l'énergie moléculaire ω étant une fonction de la température seulement.

De plus, d'après le principe de l'équivalence, la quantité de chaleur absorbée dans une transformation élémentaire a pour expression

$$(105) \qquad dq = A\left(Ns + \sum \frac{d\omega}{dt}\right) dt + Ap\,dv.$$

Appliquons ces équations à l'unité de poids du gaz, en supposant d'abord qu'il soit constitué par des molécules de même nature. En désignant par ϖ le poids d'une molécule, on a alors

$$N\varpi = 1, \qquad \text{d'où} \qquad N = \frac{1}{\varpi}.$$

135. Loi des volumes spécifiques. — L'équation (104) devient dans ce cas

$$(106) \qquad \frac{sT}{\varpi} = \frac{3}{2} pv.$$

En l'identifiant avec l'équation caractéristique des gaz, sous sa forme ordinaire

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T,$$

il vient

$$\frac{2s}{3\varpi} = \frac{p_0 v_0}{273},$$

et, par suite, $v_0 = \frac{h}{\varpi}$, en posant $h = 182 \frac{s}{p_0}$.

Par conséquent la loi, ordinairement déduite de l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, suivant laquelle le volume spécifique d'un gaz est en raison inverse de son poids moléculaire, se présente comme une conséquence des hypothèses sur lesquelles repose la théorie dynamique des gaz.

136. Chaleur spécifique a volume constant. — En supposant toutes les molécules similaires, on a $\Sigma\omega = N\omega$; par suite, en

Digitized by Google

remplaçant N par $\frac{1}{\varpi}$ et posant $\frac{d\omega}{dt} = s\varepsilon$, la relation (105) devient

(107) $$dq = \frac{As}{\varpi}(1+\varepsilon)\,dt + Ap\,dv,$$

d'où résulte, pour la chaleur spécifique à volume constant, la valeur

(108) $$c = \frac{As}{\varpi}(1+\varepsilon),$$

et l'expression de la chaleur moléculaire est $\varpi c = As(1+\varepsilon)$.

137. Chaleur spécifique a pression constante. — En différentiant l'équation (106), on a

$$p\,dv = \frac{2s}{3\varpi}dt - v\,dp,$$

et, en portant cette valeur dans la relation (107),

(109) $$dq = \frac{As}{\varpi}\left(\frac{5}{3}+\varepsilon\right) - Av\,dp,$$

d'où résulte, pour la chaleur spécifique à pression constante, la valeur

(110) $$c' = \frac{As}{\varpi}\left(\frac{5}{3}+\varepsilon\right),$$

et l'expression de la chaleur spécifique moléculaire est

$$\varpi c' = As\left(\frac{5}{3}+\varepsilon\right).$$

138. Rapport des chaleurs spécifiques. — Le rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant est

(111) $$n = \frac{\frac{5}{3}+\varepsilon}{1+\varepsilon},$$

et, inversement, la valeur de ε résulte de celle de n d'après la formule

(112) $$\varepsilon = \frac{\frac{5}{3}-n}{n-1}.$$

Digitized by Google

Par exemple, à la température ordinaire, pour les gaz simples ou composés sans condensation, on a $n = 1,410$; il en résulte $\varepsilon = 0,627$.

139. Dans ces formules, on a $s\varepsilon = \frac{d\omega}{dt}$; la quantité ε est donc, à un facteur numérique près, la dérivée de l'énergie moléculaire par rapport à la température.

Pour certains gaz, simples ou composés sans condensation, la chaleur spécifique moléculaire, à pression constante ou à volume constant, a une même valeur sensiblement indépendante de la température (n° 39). La dérivée $\frac{d\omega}{dt}$ a, dans ce cas, une valeur constante ω, indépendante de la nature du corps; on peut donc poser $\omega = \omega_0 + \omega_1 t$, la constante ω_1 pouvant d'ailleurs changer avec la nature du corps.

Mais on conçoit que ces particularités ne soient qu'exceptionnelles. L'énergie moléculaire, comprenant l'énergie potentielle du système de points constitutif de la molécule, doit varier avec la structure moléculaire que rien n'autorise à considérer comme uniforme, même dans les corps simples. Il n'existe d'ailleurs aucun motif de supposer à priori que l'énergie moléculaire soit une simple fonction linéaire de la température.

La loi suivant laquelle la chaleur moléculaire serait une constante absolue (loi de Dulong et Petit) n'est donc pas généralement applicable aux gaz. On voit de plus que les causes physiques qui s'opposent à la réalisation générale de cette loi sont fort différentes de celles qui altèrent, hors de l'état limite, les lois de Mariotte et de Gay-Lussac; celles-là dépendent surtout des actions qui s'exercent entre les particules constitutives de chaque molécule, celles-ci des actions qui s'exercent entre les molécules. Les perturbations résultent de forces *intramoléculaires* dans le premier cas, de forces *intermoléculaires* dans le second.

140. En supposant que la molécule se réduise à un point, l'énergie moléculaire ω se réduit à zéro; on a $\varepsilon = 0$ et la formule (111) donne, pour le rapport des chaleurs spécifiques, $n = \frac{5}{3}$.

Cette valeur coïncide avec celle que MM. Kundt et Warburg ont trouvée, par la mesure de la vitesse du son, pour la vapeur de

Digitized by Google

mercure, c'est-à-dire pour un corps auquel on attribue une molécule monoatomique (n° **29**).

141. Valeur de la constante s. — La relation $h = 182\frac{s}{p_0}$ (n° **135**) détermine la valeur de s; en prenant $p_0 = 103,33$ et $h = 22320$ (n° **31**), on trouve

$$s = 12670. \tag{113}$$

On suppose le poids moléculaire de l'hydrogène égal à 2; les unités sont le kilogramme et le décimètre.

142. Vitesse moyenne du mouvement de translation des molécules. — Soit $\frac{\varpi}{g}$ la masse d'une molécule et $\frac{1}{2}\frac{\varpi}{g}v^2$ la force vive moyenne de cette molécule, concentrée à son centre de gravité, dans le mouvement stationnaire. Suivant l'hypothèse du n° **117**, on a $\frac{1}{2}\frac{\varpi}{g}v^2 = sT$, T étant la température absolue; il en résulte

$$v = (2gs)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{T}{\varpi}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

En remplaçant s par sa valeur (113) et prenant $g = 98,09$, il vient

$$v = 1577\left(\frac{T}{\varpi}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{114}$$

En faisant, par exemple, $T = 273$, $\varpi = 2$, on trouve, pour l'hydrogène, à la température du zéro centigrade, $v = 1842^m$.

143. Lois des mélanges gazeux. — Considérons maintenant un gaz constitué par des molécules de nature différente, dont les poids soient respectivement ϖ_1, ϖ_2, ... Désignons par m_1, m_2, ... les proportions pondérales suivant lesquelles les molécules de chaque espèce forment l'unité de poids du mélange et par N_1, N_2, ... les nombres respectifs de ces molécules.

On a

$$N = N_1 + N_2 + \ldots,$$

$$m_1 = N_1\varpi_1, \qquad m_2 = N_2\varpi_2, \qquad \ldots,$$

Digitized by Google

et, par suite, au lieu de $N = \frac{1}{\varpi}$, on a, dans la formule (103),

$$N = \frac{m_1}{\varpi_1} + \frac{m_2}{\varpi_2} + \ldots.$$

Par suite, au lieu de $v_0 = \frac{h}{\varpi}$ (n° **135**), on a, pour le volume spécifique du mélange,

$$v_0 = h\left(\frac{m_1}{\varpi_1} + \frac{m_2}{\varpi_2} + \ldots\right).$$

D'ailleurs, en désignant par v_1, v_2, ... les volumes spécifiques des différents gaz mélangés, on a $v_1 = \frac{h}{\varpi_1}$, $v_2 = \frac{h}{\varpi_2}$, ...; il en résulte

$$v_0 = m_1 v_1 + m_2 v_2 + \ldots,$$

ce qui est conforme à la loi expérimentale des volumes spécifiques (n° **40**).

144. De même, si l'on désigne par ω_1, ω_2, ... les énergies moléculaires relatives aux divers gaz du mélange, la formule (104) de l'énergie devient

$$H = N_1(sT + \omega_1) + N_2(sT + \omega_2) + \ldots,$$

et, en posant $\frac{d\omega_1}{dt} = s\varepsilon_1$, $\frac{d\omega_2}{dt} = s\varepsilon_2$, ..., la relation (105) donne, pour la chaleur spécifique à volume constant,

$$c = AN_1 s(1 + \varepsilon_1) + AN_2 s(1 + \varepsilon_2) + \ldots,$$

ou bien

$$c = m_1 \frac{As}{\varpi_1}(1 + \varepsilon_1) + m_2 \frac{As}{\varpi_2}(1 + \varepsilon_2) + \ldots.$$

Mais, d'après la formule (108), les multiplicateurs de m_1, m_2, ... sont respectivement égaux aux chaleurs spécifiques c_1, c_2, ... des différents corps du mélange; il en résulte

$$c = m_1 c_1 + m_2 c_2 + \ldots,$$

ce qui est conforme à la loi expérimentale des chaleurs spécifiques (n° **41**).

CHAPITRE VIII.

PRINCIPES DE THERMOCHIMIE.

145. Toute transformation d'un système matériel est accompagnée d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur.

En effet, une transformation quelconque modifie l'énergie du système. Par suite, conformément au principe général de l'équivalence thermodynamique, ce système doit absorber une quantité positive ou négative d'énergie calorifique égale à la variation de l'énergie, diminuée du travail des forces extérieures.

La chaleur absorbée ou dégagée n'est nulle que dans les cas très particuliers où le travail des forces extérieures est égal à la variation de l'énergie.

146. La transformation d'un corps ou d'un système de corps peut résulter :

1° D'un changement d'état physique (fusion, vaporisation et, inversement, liquéfaction, solidification);

2° D'un changement d'état chimique (combinaisons et décompositions, dissociation);

3° D'un changement de structure et d'arrangement moléculaires (polymérie, allotropie, passage de l'état amorphe à l'état cristallisé, ou d'un état cristallisé à un état cristallisé différent);

4° De la dissolution.

147. La thermochimie a spécialement pour objet l'étude et la mesure de la chaleur absorbée ou dégagée par les réactions chimiques; mais, comme les divers modes, précédemment énumérés, suivant lesquels les systèmes peuvent changer d'état, s'accompagnent en général, l'objet de la thermochimie s'étend naturellement, et l'on peut la définir comme ayant pour objet l'étude et la mesure de la chaleur absorbée ou dégagée par les changements d'état des systèmes matériels.

148. Transformations exothermiques et endothermiques. — Une transformation quelconque dégage ou absorbe de la chaleur :

Digitized by Google

elle est *exothermique* dans le premier cas, *endothermique* dans le second.

La formation d'un composé par ses éléments étant l'opération thermochimique la plus importante, et cette opération étant presque toujours exothermique, on introduit, en général, la chaleur dégagée, plutôt que la chaleur absorbée, dans l'énoncé des principes et théorèmes thermochimiques. Nous considérerons, en conséquence, comme *positives* les quantités de chaleur émises ou dégagées, et, posant $q = -Q$, l'équation fondamentale du n° **63** devient

$$-EQ = \Delta H - \mathcal{T}_e.$$

149. Principe général d'équivalence thermochimique. — Supposons que le système matériel considéré passe de l'état caractérisé par l'indice 1 à un état différent caractérisé par l'indice 2; désignons par H_1 et H_2 les valeurs initiale et finale de l'énergie. On a

$$\Delta H = H_2 - H_1,$$

et la relation précédente peut s'écrire

$$EQ = H_1 - H_2 + \mathcal{T}_e;$$

d'où ce principe fondamental : *L'énergie calorifique dégagée par un changement d'état est égale à l'excès de l'énergie de l'état initial sur l'énergie de l'état final, plus le travail des forces extérieures.*

En introduisant l'énergie U exprimée en calories au lieu de l'énergie H exprimée en unités de travail (n° **64**), cette relation devient

$$Q = U_1 - U_2 + A\mathcal{T}_e, \tag{115}$$

$A = \frac{1}{E}$ étant l'équivalent calorifique du travail.

150. Principe de l'état initial et de l'état final. — Les forces extérieures peuvent se réduire à une pression normale et uniforme; en désignant par p la pression et par v le volume, le travail des forces extérieures est alors

$$\mathcal{T}_e = -\int p\, dv.$$

Digitized by Google

Si le système se transforme à volume constant, on a

$$\mathcal{E}_e = 0;$$

s'il se transforme sous pression constante, on a

$$\mathcal{E}_e = p(v_1 - v_2),$$

v_1 et v_2 étant les valeurs initiale et finale du volume.

Dans le premier cas, la relation (115) se réduit à la suivante

$$Q = U_1 - U_2; \tag{116}$$

dans le second cas, cette relation devient

$$Q = U_1 - U_2 + Ap(v_1 - v_2). \tag{117}$$

Dans l'un et l'autre cas, la chaleur dégagée est déterminée par les valeurs que présentent l'énergie et le volume aux états extrêmes, et elle ne dépend pas des états intermédiaires; d'où le principe dont voici l'énoncé :

La chaleur dégagée par un système qui se transforme, à volume constant ou à pression constante, dépend uniquement de l'état initial et de l'état final; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

Les propositions qui suivent sont des conséquences, ou plutôt des formes particulières, de ce principe.

151. Nous supposerons désormais que toutes les transformations s'opèrent soit à volume constant, soit sous pression constante. La chaleur dégagée dans chacune d'elles est donnée soit par la formule (116), soit par la formule (117), ou simplement par la deuxième de ces formules qui donne la première en faisant $v_1 = v_2$.

Le système passant, dans ces conditions, de l'état caractérisé par l'indice r à un état différent caractérisé par l'indice s, nous poserons

$$Q_{r,s} = U_r - U_s + Ap(v_r - v_s). \tag{118}$$

On voit d'abord que $Q_{r,s} = - Q_{s,r}$, ce qui exprime que *la chaleur dégagée est égale à la chaleur absorbée dans la transformation inverse.*


Digitized by Google

152. Si l'on suppose maintenant une série d'états successifs o, 1, 2, ..., n, on a identiquement

$$Q_{0,1} + Q_{1,2} + \ldots + Q_{n-1,n} + Q_{n,0} = 0, \tag{119}$$

ce qui exprime que *la somme des quantités de chaleur dégagées dans une série de transformations ramenant l'état initial est égale à zéro.*

$Q_{n,0}$ étant égal à $-Q_{0,n}$, la relation précédente peut s'écrire

$$Q_{0,n} = Q_{0,1} + Q_{1,2} + \ldots + Q_{n-1,n}; \tag{120}$$

d'où cet énoncé : *Lorsqu'une transformation peut être obtenue soit directement, soit par une série de transformations successives, la chaleur dégagée dans la transformation directe est égale à la somme des quantités de chaleur dégagées dans chacune des transformations successives.*

153. Considérons un système de corps simples ou composés, susceptibles de réactions mutuelles et constituant un état initial 1 ; la réaction s'opère et l'on obtient un état final 2.

Les états 1 et 2 renferment les mêmes corps simples, ou éléments, différemment combinés. Imaginons l'état o constitué par ces éléments à l'état libre et considérons la série des états o, 1, 2. On a, d'après ce qui précède,

$$Q_{0,1} + Q_{1,2} + Q_{2,0} = 0$$

et, par suite,

$$Q_{1,2} = Q_{0,2} - Q_{0,1}.$$

Donc, *la chaleur dégagée dans un changement d'état chimique est égale à l'excès de la chaleur de formation de l'état final sur la chaleur de formation de l'état initial.*

154. La proposition précédente fait apprécier l'importance que présente la détermination des chaleurs de formation des corps par leurs éléments.

M. Berthelot a traité cette question, avec tous les développements qu'elle comporte, dans son *Essai de mécanique chimique;* nous renverrons à cet Ouvrage pour tout ce qui concerne les méthodes et les procédés. Nous nous bornerons à signaler, comme spécialement applicable aux substances explosives, la proposition

Digitized by Google

suivante, dont M. Berthelot a souvent fait usage pour déterminer la chaleur de formation des composés organiques.

155. Soit B la quantité d'oxygène qu'il faut ajouter à un composé organique A pour transformer le carbone et l'hydrogène de ce composé en acide carbonique et en eau. Considérons les états 0, 1, 2 constitués :

0, par les éléments de A et B;
1, par A et B;
2, par les produits de la combustion de A, qui se forment également par la combustion directe du carbone et de l'hydrogène de A.

On a

$$Q_{0,1} + Q_{1,2} + Q_{2,0} = 0$$

et, par suite,

$$Q_{0,1} = Q_{0,2} - Q_{1,2}.$$

Dans cette relation, $Q_{0,1}$ est la chaleur de formation du composé par ses éléments, $Q_{0,2}$ est la chaleur de combustion de ces éléments, $Q_{1,2}$ est la chaleur de combustion du composé.

Donc, *la chaleur de formation d'un composé organique par ses éléments est égale à l'excès de la chaleur de combustion des éléments sur la chaleur de combustion du composé.*

156. Tables thermochimiques. — Les tables établies par M. Berthelot, d'après ses propres déterminations et celles de différents expérimentateurs, font connaître la chaleur dégagée par les principales combinaisons, sous la pression atmosphérique normale, les composants et composés étant pris à la température de $+15^{\circ}$ [1].

Chaque nombre de ces tables correspond à la formation d'un équivalent du composé : les poids équivalents sont exprimés en grammes, les quantités de chaleur en calories.

---

[1] Pour connaître les données définitivement admises par M. Berthelot, on peut consulter les tables publiées annuellement dans l'*Annuaire du Bureau des Longitudes*. Plusieurs des données publiées primitivement, notamment dans l'*Essai de mécanique chimique*, sont faussées par une évaluation inexacte de la chaleur de formation de l'ammoniaque. Cette évaluation a été rectifiée par M. Berthelot. (Voir, à ce sujet, *Sur la force des matières explosives*, par M. Berthelot; 3e édit., t. I, p. 356.)

Digitized by Google

157. Variation des chaleurs de formation. — Les tables thermochimiques font connaître les chaleurs de formation à une température, celle de $+15°$; on peut en déduire comme il suit les chaleurs de formation à une autre température.

Soient t et t' deux températures quelconques; supposons, pour fixer les idées, $t' > t$, et désignons par Q et Q' les chaleurs de formation correspondantes.

On peut mesurer la chaleur Q dégagée par la réaction à la température t.

On peut aussi porter séparément les corps composants de la température t à la température t', ce qui absorbe une quantité de chaleur U dépendant des chaleurs spécifiques des composants et des chaleurs latentes de ceux de ces composants qui changent d'état physique dans l'intervalle des températures. Puis on produit la réaction à la température t', ce qui dégage Q'. Enfin on ramène les produits de t' à t, ce qui dégage une quantité de chaleur U dépendant des chaleurs spécifiques de ces composés et des chaleurs latentes de ceux de ces composés qui changent d'état.

L'état initial et l'état final étant les mêmes dans les deux marches, les quantités de chaleur dégagées sont égales. On a donc

$$Q = U + Q' - V$$

et, par suite,

$$Q - Q' = U - V.$$

Ce résultat s'énonce comme il suit :

La différence entre les quantités de chaleur dégagées par une même réaction, à deux températures différentes, est égale à la différence entre les chaleurs absorbées par les composants et par leurs produits dans l'intervalle des deux températures.

158. Travail de la pression extérieure. — L'expression (117) de la chaleur dégagée sous pression constante dans une réaction montre qu'une partie de cette chaleur est équivalente au travail de la pression extérieure correspondant à l'excès du volume initial sur le volume final.

Ce travail est nul lorsque les composés, gazeux comme les composants, sont formés sans condensation.

Digitized by Google

On peut, dans tout autre cas, négliger, dans l'évaluation de ce travail, les volumes des composants ou composés liquides ou solides. Il suffit de considérer les corps gazeux des états extrêmes; le calcul se fait comme il suit.

Soit $n\varpi$ le poids de l'un quelconque des gaz de l'état initial, ϖ désignant le poids moléculaire de ce gaz. On a, d'après les propriétés caractéristiques des gaz,

$$pv_1 = \frac{p_0 h}{273} T \Sigma n_1,$$

T étant la température absolue de la réaction et h désignant la constante des volumes moléculaires.

On a de même, pour l'état final,

$$pv_2 = \frac{p_0 h}{273} T \Sigma n_2.$$

Le travail de la pression correspondant à l'excès du volume initial sur le volume final a donc pour expression

$$\frac{p_0 h}{273} T(\Sigma n_1 - \Sigma n_2),$$

et la quantité de chaleur équivalente est

$$\frac{A p_0 h}{273} T(\Sigma n_1 - \Sigma n_2). \tag{121}$$

En admettant les valeurs numériques

$$p_0 = 103,33, \qquad h = 22330, \qquad E = 4260,$$

les coefficients des formules précédentes ont respectivement pour valeurs

$$\frac{p_0 h}{273} = 8448, \qquad \frac{A p_0 h}{273} = 1,983.$$

A la température de $+15^\circ$, choisie pour l'établissement des tables thermiques, on a

$$T = 288^\circ,$$

et le coefficient de $\Sigma n_1 - \Sigma n_2$, dans la formule (121), est égal à 571.

159. Principe du travail maximum. — M. Berthelot énonce comme il suit ce principe qu'il a établi, non par des raisonne-

Digitized by Google

ments à priori, mais par la comparaison et la discussion d'un très grand nombre d'expériences :

Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.

Les énergies étrangères dont il s'agit sont celles des agents physiques : électricité, lumière, chaleur.

160. Dans un changement d'état accompli sans l'intervention de forces extérieures, la chaleur dégagée est égale à l'excès de l'énergie de l'état initial sur l'énergie de l'état final. Si donc la chaleur dégagée est un maximum, l'énergie de l'état final est un minimum.

On peut donc énoncer le principe du travail maximum en disant que tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie extérieure tend vers la production du système dont l'énergie a la moindre valeur.

CHAPITRE IX.

LA DISSOCIATION.

I. — Faits d'expérience.

161. On admet aujourd'hui que toutes les combinaisons chimiques se décomposent lorsque leur température croît indéfiniment.

La *dissociation,* découverte par H. Sainte-Claire Deville, est la décomposition incomplète que les corps peuvent subir, par l'action de la chaleur, quand ils sont maintenus en présence des produits de leur décomposition.

La dissociation se produit suivant des modes divers. On peut la réaliser sous pression constante en maintenant le système à une

Digitized by Google

température déterminée dans une capacité en libre communication avec une atmosphère dont la pression reste fixe.

On peut aussi opérer à volume constant en chauffant le système dans une capacité close et invariable.

Dans tous les cas, le phénomène est caractérisé par la production d'un état d'équilibre *limite,* dans lequel le degré de dissociation, c'est-à-dire la proportion de la masse décomposée, dépend de la température, de la pression, du rapport des masses réagissantes, ainsi que de la nature et de l'état physique des corps.

162. La limite vers laquelle tend un composé, porté et maintenu à une température déterminée, ne s'établit pas en général instantanément; une certaine durée est nécessaire, et cette durée, dont la grandeur dépend des variables qui fixent la limite, détermine la *vitesse de la réaction.*

163. L'étude de la dissociation conduit à une distinction essentielle.

Il peut arriver que les corps primitifs et les produits de leur décomposition se présentent sous des états physiques différents, les premiers étant solides, par exemple, et les autres liquides ou gazeux, de manière que le système soit formé de parties séparées par des surfaces déterminées et n'ayant de contact que sur ces surfaces.

Il peut arriver, au contraire, que les corps primitifs et les produits de leur décomposition se présentent sous le même état physique, soit liquide, soit gazeux, de manière que toutes les parties du système soient maintenues à l'état de mélange.

Le système est *hétérogène* dans le premier cas, il est *homogène* dans le second.

164. Systèmes hétérogènes. — La dissociation du carbonate de chaux, étudiée par H. Debray, offre un exemple de système hétérogène.

Le carbonate de chaux, sous forme de spath d'Islande, est chauffé dans le vide successivement aux températures d'ébullition du mercure, du soufre, du cadmium et du zinc : 350°, 440°, 860° et 1040°.

A 350°, la décomposition est nulle. A 440° elle est à peine sen-

Digitized by Google

sible, mais elle se manifeste par l'aspect terne que prend la surface du spath, transparente au début. A 860°, la décomposition est très appréciable; elle s'arrête lorsque l'acide carbonique dégagé acquiert une tension de 85^{mm} de mercure. A 1040°, la décomposition est bien plus considérable et elle ne s'arrête que lorsque la tension de l'acide carbonique est devenue égale à 520^{mm}.

La *tension de dissociation* du carbonate de chaux est donc égale à 85^{mm} à la température de 860°, à 520^{mm} à la température de 1040°; elle croît avec la température.

A chacune de ces températures, la tension de dissociation est constante, car, si l'on enlève l'acide carbonique formé à l'une de ces températures, une nouvelle quantité de spath se décompose et la tension remonte à sa valeur primitive.

La tension de dissociation est donc indépendante de la quantité de spath décomposée; elle ne dépend pas du volume de la capacité où se produit la décomposition, elle ne dépend que de la température.

165. Les recherches d'Isambert sur les chlorures ammoniacaux et sur l'hydrate de chlore ont donné des résultats analogues.

La dissociation de ces corps se produisant à de basses températures, il a été possible de mesurer d'une manière continue les tensions de dissociation dans une étendue assez considérable de l'échelle thermométrique. Les courbes des tensions de dissociation sont très régulières et présentent l'aspect des courbes des tensions maxima de vapeurs.

L'ensemble des expériences met donc en évidence l'analogie qui existe entre le phénomène de la dissociation dans les systèmes hétérogènes et celui de la formation des vapeurs saturées.

166. En résumé, la dissociation d'un solide qui dégage des gaz est limitée par une tension dépendant uniquement de la température. Ajoutons que la durée de la production de la limite doit varier avec la température; quelques expériences tendent à montrer que l'équilibre est atteint d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

167. Systèmes homogènes. — La dissociation de l'acide iodhy-

Digitized by Google

drique, étudiée par M. Lemoine, offre un exemple de système homogène. Si l'on chauffe de l'acide iodhydrique en vase clos, une partie de cet acide se décompose et il en résulte un mélange homogène d'acide iodhydrique, d'hydrogène et de vapeur d'iode.

Soit, en général, un gaz A décomposable en deux gaz A_1 et A_2; si l'on maintient un poids de A égal à l'unité dans un volume v à la température t, un poids x de A se décompose; un équilibre s'établit tel que la quantité décomposée varie avec la température et avec le volume, de sorte que l'on a $x = \varphi(t, v)$.

On peut prendre comme variable la pression p au lieu du volume v; on a alors, dans l'équilibre du mélange gazeux, à une température et sous une pression déterminées, $x = \psi(t, p)$.

Nous ferons connaître plus loin la forme théorique que M. Gibbs a attribuée aux fonctions φ et ψ.

168. Il est souvent utile de connaître le volume spécifique d'un système homogène; en voici l'expression.

Le mélange, dont le poids total est supposé égal à l'unité, renferme le poids $1 - x$ de A et le poids x des gaz A_1, A_2 en proportions fixées par la formule chimique du composé.

Supposons que cette formule soit $\varpi_1^{n_1}\varpi_2^{n_2}$, ϖ_1, ϖ_2 étant les poids moléculaires de A_1, A_2 et $\varpi = n_1\varpi_1 + n_2\varpi_2$ le poids moléculaire de A. Les quantités pondérales de A, A_1, A_2 sont respectivement

$$m = 1 - x, \qquad m_1 = \frac{n_1\varpi_1}{\varpi}x, \qquad m_2 = \frac{n_2\varpi_2}{\varpi}x.$$

Les volumes spécifiques des trois gaz sont d'ailleurs $\frac{h}{\varpi}$, $\frac{h}{\varpi_1}$, $\frac{h}{\varpi_2}$, la constante h étant celle dont la valeur a été définie précédemment (n° 31).

On en conclut, d'après la loi des mélanges gazeux (n° 40), que le volume spécifique du système homogène est

$$(122) \qquad v_0 = \frac{h}{\varpi}[1 + (n_1 + n_2 - 1)x].$$

Lorsque $n_1 + n_2 - 1$ est différent de zéro, c'est-à-dire lorsque le gaz A est composé avec condensation (n° 33), la formule précédente peut servir à calculer x quand on connaît v_0 par expérience.

Digitized by Google

169. Dans un système homogène, l'*excès* de l'un des corps résultant de la dissociation fait varier notablement la grandeur de la limite. Supposons par exemple que, dans les conditions où le volume ne modifie pas sensiblement la limite, le corps A soit maintenu à la température t en présence d'une certaine quantité en excès, soit du corps A_1, soit du corps A_2. L'expérience montre que la proportion dissociée est moindre que si le corps A était maintenu seul à la même température et la diminution de la décomposition est d'autant plus sensible que l'excès de l'un des éléments est plus considérable. La présence de l'un des éléments en excès s'oppose donc à la décomposition.

170. Nous dirons enfin que, dans les systèmes gazeux homogènes, la vitesse de la réaction croît rapidement avec la température; cette vitesse paraît croître également avec la densité du mélange.

171. Modifications polymériques. — Les expériences de M. V. Meyer et de MM. Crafts et Meier ont conduit à supposer que la molécule d'iode se décompose par la chaleur, de sorte que le poids moléculaire, déduit du volume spécifique de la vapeur, présente vers 1400° une valeur égale à la moitié de celle que l'on trouve à 700°.

Entre ces limites de température, la modification polymérique paraît s'accomplir suivant les mêmes lois que la dissociation dans les systèmes homogènes, les deux états moléculaires de l'iode coexistant en proportions complémentaires variables avec la température.

On peut supposer que d'autres corps, le chlore et le brome, par exemple, se comportent comme l'iode.

D'après N. Lockyer, plusieurs corps considérés comme simples seraient décomposés, au moins partiellement, à la température des astres.

Ces phénomènes, malgré leur extrême importance, n'ont été jusqu'à présent l'objet que d'une étude incomplète. Nous avons dû les signaler comme possibles dans les réactions qui, comme celles des explosifs, s'accomplissent à des températures extrêmement élevées.

Digitized by Google

II. — Théorie de Gibbs.

172. La dissociation dans les systèmes *hétérogènes* est analogue à la vaporisation d'un liquide; les lois des deux phénomènes sont les mêmes et l'on peut appliquer aux dissociations de ce genre les formules thermodynamiques des changements d'état physique (n° **100**).

Dans la théorie qu'il a donnée de la dissociation dans les systèmes *homogènes,* M. Gibbs suppose que le composé et ses éléments sont des gaz parfaits; il admet en outre les deux propositions suivantes.

173. 1° *L'énergie d'un mélange homogène de gaz parfaits est égale à la somme des énergies que posséderaient ces gaz si chacun d'eux occupait seul, à la même température, le volume entier du mélange.*

Considérons en effet plusieurs gaz, dans des récipients différents, à la même température; l'énergie du système formé par leur ensemble est la somme des énergies des gaz pris isolément. Si l'on met les récipients en communication, les gaz se mélangent par diffusion, sans que l'opération produise dégagement ni absorption de chaleur. La force vive du système est nulle à la fin comme au commencément de l'opération et il n'y a aucun travail de forces extérieures; donc l'énergie n'a pas varié et elle est encore égale à la somme des énergies des gaz pris à la même température.

D'après la formule (62) du n° **103**, l'énergie d'un gaz ne dépend que de sa température; elle est donnée, pour l'unité de poids du corps, par l'intégrale indéfinie $\int c\,dt$, c étant la chaleur spécifique à volume constant qui est fonction de la température seulement. On peut aussi la représenter par $\int_{t_0}^{t} c\,dt + a$, t_0 étant une température choisie à volonté et a une constante arbitraire.

L'énergie d'un poids du gaz égal à m est $m\left(\int_{t_0}^{t} c\,dt + a\right)$; si donc on considère plusieurs gaz dont les poids soient respective-

Digitized by Google

ment m_1, m_2, ..., l'énergie du système formé par leur mélange est, d'après la proposition démontrée,

$$(123)\qquad U = \int_{t_0}^{t} (m_1 c_1 + m_2 c_2 + \ldots)\, dt + m_1 a_1 + m_2 a_2 + \ldots,$$

ce que l'on peut écrire

$$(124)\qquad U = \int_{t_0}^{t} \Sigma mc\, dt + \Sigma ma.$$

174. 2° *L'entropie d'un mélange homogène de gaz parfaits est égale à la somme des entropies que posséderaient ces gaz si chacun d'eux occupait seul, à la même température, le volume entier du mélange.*

Pour démontrer cette proposition il est nécessaire, comme l'a remarqué M. Poincaré, de faire une hypothèse [1]; il faut admettre que, lorsque plusieurs gaz, d'abord séparés, se mélangent par diffusion, l'augmentation de l'entropie est égale à la somme des augmentations qui résulteraient de la diffusion des gaz si chacun d'eux existait seul dans les récipients qui contiennent le mélange.

Cela étant admis, considérons les gaz, dans des récipients différents, à la même température t; soient S'_1, S'_2, ..., leurs entropies respectives.

L'entropie S' du système formé par leur ensemble est la somme des entropies des gaz pris isolément :

$$S' = S'_1 + S'_2 + \ldots.$$

Désignons maintenant par S_1, S_2, ... les entropies des gaz occupant, à la même température t, le volume total des récipients.

Si le premier gaz existait seul dans son récipient, tous les autres récipients étant vides, la mise en communication aurait pour effet de le faire passer, sans variation de température, de son volume primitif au volume total, et l'accroissement de son entropie serait $S_1 - S'_1$. Par l'opération analogue, l'entropie du deuxième gaz, pris isolément, serait $S_2 - S'_2$, et ainsi de suite.

Donc, par suite de l'hypothèse, l'augmentation de l'entropie

---

(1) *Thermodynamique*, p. 328.

Digitized by Google

résultant de la diffusion simultanée des gaz est

$$S_1 - S'_1 + S_2 - S'_2 + \ldots$$

et, en ajoutant cette augmentation à l'entropie initiale S′, on a pour l'entropie finale

$$S = S_1 + S_2 + \ldots,$$

ce qui est conforme à l'énoncé.

175. D'après la formule (63) du n° **103**, l'énergie d'un gaz dépend à la fois de la température et du volume; elle est donnée, pour l'unité de poids du gaz, par l'expression $\int \frac{c}{T} dt + AR l v$, et l'intégrale indéfinie $\int \frac{c}{T} dt$ peut être remplacée par $\int_{t_0}^{t} \frac{c}{T} dt + b$, b désignant une constante arbitraire.

L'entropie d'un poids m du gaz occupant, à la température t, le volume v est

$$m\left(\int_{t_0}^{t} \frac{c}{T} dt + AR l \frac{v}{m} + b\right)$$

et, par suite, si l'on considère plusieurs gaz dont les poids soient respectivement m_1, m_2, l'entropie du système formé par leur mélange est, d'après la proposition précédente,

$$(125) \qquad \left\{ \begin{aligned} S = \; & m_1\left(\int_{t_0}^{t} \frac{c_1}{T} dt + AR_1 l \frac{v}{m_1} + b_1\right) \\ & + m_2\left(\int_{t_0}^{t} \frac{c_2}{T} dt + AR_2 l \frac{v}{m_2} + b_2\right) + \ldots, \end{aligned} \right.$$

ce que l'on peut écrire

$$(126) \qquad S = \int_{t_0}^{t} \frac{\Sigma mc}{T} dt + A\, lv \Sigma m R - A \Sigma m R\, lm + \Sigma mb.$$

176. Ces propositions et formules étant établies, soit un gaz A susceptible de se décomposer en deux gaz, A_1 et A_2. Conservant les notations du n° **168**, considérons un mélange homogène des trois gaz dont le poids soit égal à l'unité, les quantités pondérales respectives des gaz A, A_1, A_2 étant

$$(127) \qquad m = 1 - x, \qquad m_1 = \frac{n_1 \varpi_1}{\varpi} x, \qquad m_2 = \frac{n_2 \varpi_2}{\varpi} x.$$

Digitized by Google

En appliquant à ce mélange les formules (124) et (125), on voit que son énergie U et son entropie S sont des fonctions de (t, v, x), la variable x désignant la quantité de A décomposée en A_1 et A_2. L'état du système est, dans ce cas, défini par trois paramètres; nous allons développer les conséquences qui, pour un tel système, découlent des lois générales de la thermodynamique.

177. Chaleur de formation. — En substituant les valeurs (127) dans la formule (124), il vient

$$U = U_0 + \lambda x \tag{128}$$

en posant

$$U_0 = \int_{t_0}^{t} c\, dt + a, \tag{129}$$

$$\lambda = \frac{1}{\varpi}\int_{t_0}^{t}(n_1\varpi_1 c_1 + n_2\varpi_2 c_2 - c\varpi)\,dt + \frac{1}{\varpi}(n_1\varpi_1 a_1 + n_2\varpi_2 a_2 - \varpi a). \tag{130}$$

La quantité U_0 est la valeur de U correspondant à $x = 0$; elle représente l'énergie de l'unité de poids du gaz A.

La quantité $U_1 = U_0 + \lambda$, correspondant à $x = 1$, représente l'énergie des gaz A_1 et A_2 formant un mélange, de poids égal à l'unité, dans les proportions fixées par la formule chimique du composé.

La différence $\lambda = U_1 - U_0$ mesure la quantité de chaleur dégagée, à volume constant, dans le passage de l'état 1 à l'état 0; elle représente donc la *chaleur de formation* de l'unité de poids du corps A par les corps A_1 et A_2, à volume constant, à la température t.

178. D'après la formule (130), la chaleur de formation λ est généralement une fonction de t.

Dans le cas où, les composants A_1 et A_2 étant des corps simples, le composé A est formé sans condensation, on a

$$\varpi_1 c_1 = \varpi_2 c_2 = \varpi c \qquad (\text{n}^\circ\ 40);$$

on a, de plus,

$$n_1 + n_2 - 1 = 0 \qquad (\text{n}^\circ\ 33);$$

la chaleur de formation est alors une constante.

179. Condition de l'équilibre. — Au système de variables

(t, v, x) correspond la première fonction caractéristique H définie par la relation $H = ST - U$ (n° 110). La modification de l'état du mélange, correspondant à une variation infiniment petite dx, t et v restant constants, sera possible si la différentielle partielle $\frac{\partial H}{\partial x} dx$ est positive (n° 111).

Il en résulte que si, pour le système (t, v, x) considéré, on a

$$\frac{\partial H}{\partial x} > 0,$$

une variation $dx > 0$ est réalisable; le corps A peut se décomposer. Si l'on a, au contraire,

$$\frac{\partial H}{\partial x} < 0,$$

les corps A_1 et A_2 peuvent se combiner.

L'équilibre du système a lieu lorsque le facteur $\frac{\partial H}{\partial x}$ est nul; la condition d'équilibre est donc représentée par l'équation

$$\frac{\partial H}{\partial x} = 0, \tag{131}$$

qui détermine la valeur de x pour des valeurs données des variables (t, v).

Le phénomène de la dissociation consiste dans la succession des états d'équilibre correspondant à la variation continue de ces variables.

180. Quand, au lieu du volume v, on prend la pression p comme variable indépendante, la condition d'équilibre est donnée par l'équation

$$\frac{\partial H'}{\partial x} = 0, \tag{132}$$

H' étant la seconde fonction caractéristique définie par la relation $H' = TS - U - Apv$ (n° 112). L'équation précédente donne alors x en fonction des variables (t, p).

181. Formule de la dissociation. — Dans ce qui suit, nous prendrons (t, v) comme variables. Par suite de la relation

Digitized by Google

$H = TS - U$, l'équation (131) peut s'écrire

$$T\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial x};$$

on a d'ailleurs, d'après (128),

$$\frac{\partial U}{\partial x} = \lambda.$$

Il en résulte

(133) $$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\lambda}{T},$$

et il reste à trouver l'expression de $\frac{\partial S}{\partial x}$.

Or, si l'on différentie l'expression (126) par rapport aux variables m, il vient

(134) $$\left\{ \begin{aligned} dS = \int_{t_0}^{t} \frac{\Sigma c\, dm}{T} dt + A\, lv\, \Sigma R\, dm \\ - A\Sigma R\, lm\, dm - A\Sigma R\, dm + \Sigma b\, dm. \end{aligned} \right.$$

Appliquons cette formule au mélange des trois gaz A, A_1, A_2, dont les poids respectifs m, m_1, m_2 sont déterminés par les relations (127). On déduit de ces relations

(135) $$dm = -dx, \qquad dm_1 = \frac{n_1 \varpi_1}{\varpi} dx, \qquad dm_2 = \frac{n_2 \varpi_2}{\varpi} dx.$$

De plus, les constantes R des différents gaz étant inversement proportionnelles à leurs poids moléculaires, on a

(136) $$AR = \frac{1}{\alpha\varpi}, \qquad AR_1 = \frac{1}{\alpha\varpi_1}, \qquad AR_2 = \frac{1}{\alpha\varpi_2},$$

α désignant une constante.

En portant les valeurs (127) et (135) dans l'expression (134), et en ayant égard aux relations (136), on trouve

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{1}{\varpi} \int_{t_0}^{t} \frac{n_1 \varpi_1 c_1 + n_2 \varpi_2 c_2 - \varpi c}{T} dt + \frac{n_1 + n_2 - 1}{\alpha\varpi} lv \\ + \frac{1}{\alpha\varpi} l\left[\frac{1-x}{x^{n_1+n_2}} \left(\frac{\varpi}{n_1\varpi_1}\right)^{n_1} \left(\frac{\varpi}{n_2\varpi_2}\right)^{n_2}\right] - \frac{n_1 + n_2 - 1}{\alpha\varpi} \\ + \frac{1}{\varpi}(n_1\varpi_1 b_1 + n_2 \varpi_2 b_2 - \varpi b). \end{aligned}$$

Digitized by Google

Portant cette valeur dans l'équation (133) et posant

$$\gamma = l\left[\left(\frac{n_1\varpi_1}{\varpi}\right)^{n_1}\left(\frac{n_2\varpi_2}{\varpi}\right)^{n_2}\right] + n_1 + n_2 - 1 + \alpha(n_1\varpi_1 b_1 + n_2\varpi_2 b_2 - \varpi b),$$

il vient

$$(137)\qquad l\left(\frac{1-x}{x^{n_1+n_2}}v^{n_1+n_2-1}\right) = \frac{\alpha\varpi\lambda}{T} - \alpha\int_{t_0}^{t}\frac{n_1\varpi_1 c_1 + n_2\varpi_2 c_2 - \varpi c}{T}\,dt + \gamma,$$

γ étant une constante.

Telle est l'équation qui détermine le taux de dissociation x en fonction des variables (t, v).

Dans cette équation, λ représente la chaleur de formation de l'unité de poids du gaz A par les gaz A_1, A_2, et l'on a, d'après la relation (130),

$$(138)\qquad \varpi\lambda = \int_{t_0}^{t}(n_1\varpi_1 c_1 + n_2\varpi_2 c_2 - \varpi c)\,dt + \beta,$$

β désignant une constante.

182. Combinaisons formées sans condensation. — Supposons que les gaz A_1, A_2 soient des corps simples et que le composé A soit formé sans condensation; on a alors, comme on l'a déjà remarqué (n° **178**),

$$\varpi c = \varpi_1 c_1 = \varpi_2 c_2 \qquad \text{et} \qquad n_1 + n_2 - 1 = 0.$$

L'équation (137) se réduit à la suivante

$$(139)\qquad l\left(\frac{1-x}{x}\right) = \frac{\alpha\varpi\lambda}{T} + \gamma,$$

et la chaleur de formation λ est une constante (n° **178**).

De l'équation (139), on tire la valeur très simple

$$(140)\qquad x = \frac{1}{1 + ke^{\frac{\alpha\varpi\lambda}{T}}},$$

k désignant une constante.

Cette formule conduit à des conséquences intéressantes. Elle montre que x ne dépend pas de v; *la dissociation ne dépend pas du volume*. On peut donc comprimer le mélange, à température constante, sans en modifier l'état.

Digitized by Google

183. La formule montre aussi que deux cas sont à distinguer :

1° *Le composé est formé avec dégagement de chaleur;* λ est positif. Dans ce cas, lorsque T varie de o à ∞, x croît de o à $\frac{1}{1+k}$. Par conséquent, au zéro absolu, la combinaison est complète; la dissociation augmente avec la température et tend vers une limite qui ne correspond pas à la décomposition totale.

2° *Le composé est formé avec absorption de chaleur;* λ est négatif. Dans ce cas, lorsque T varie de o à ∞, x décroît de 1 à $\frac{1}{1+k}$. Par conséquent, au zéro absolu, la dissociation est complète; la quantité du composé formé croît avec la température et tend vers une limite qui ne correspond pas à la combinaison totale.

184. Combinaisons formées avec condensation. — On a, dans ce cas, $n_1 + n_2 - 1 > 0$ (n° 33), et il résulte de la formule (137) que, lorsqu'on augmente le volume v en laissant la température constante, $\frac{1-x}{x^{n_1+n_2}}$ doit décroître, ce qui ne peut se produire que par une augmentation de x. Donc, *à une température déterminée, l'augmentation du volume augmente la dissociation;* ce résultat de la théorie est conforme aux faits d'expérience.

Pour déterminer x en fonction de t, il est nécessaire de connaître la loi suivant laquelle la chaleur spécifique d'un gaz formé avec condensation dépend de la température.

On admet, en général, que, lorsque la chaleur spécifique d'un gaz à volume constant n'est pas constante, elle est une fonction linéaire de la température. Dans cette hypothèse, la quantité $n_1\varpi_1 c_1 + n_2\varpi_2 c_2 - \varpi c$ est aussi une fonction linéaire de la température, et il résulte des données d'expérience que, dans plusieurs cas, cette quantité, positive aux températures ordinaires, devient nulle, puis négative aux températures élevées; on peut donc poser

$$(141) \qquad n_1\varpi_1 c_1 + n_2\varpi_2 c_2 - \varpi c = \varpi(\lambda_1 - 2\lambda_2 T),$$

en désignant par λ_1, λ_2 des constantes positives, et par T la température absolue.

En admettant cette expression, la relation (130) donne, pour la

Digitized by Google

chaleur de formation λ, une valeur de la forme

$$(142) \qquad \lambda = \lambda_0 + \lambda_1 T - \lambda_2 T^2,$$

et l'équation (137) devient, après réduction,

$$l\left(\frac{1-x}{x^{n_1+n_2}} v^{n_1+n_2-1}\right) = a\varpi\left(\frac{\lambda_0}{T} - \lambda_1 lT + \lambda_2 T + \mu\right),$$

μ désignant une constante.

En posant enfin

$$(143) \qquad a\varpi\left(\frac{\lambda_0}{T} - \lambda_1 lT + \lambda_2 T + \mu\right) = z, \qquad \mu a\varpi = lk,$$

on trouve, pour la formule de la dissociation,

$$(144) \qquad \frac{1-x}{x^{n_1+n_2}} v^{n_1+n_2-1} = ke^z,$$

Deux cas sont à distinguer.

185. 1° $\lambda_0 > 0$; la formation du composé par les composants est exothermique aux basses températures.

Pour $T = 0$, ainsi que pour $T = \infty$, on a

$$z = \infty$$

et, par suite,

$$x = 0.$$

La dissociation est nulle aux deux limites; elle passe par un maximum à une température déterminée par l'équation $\frac{dz}{dT} = 0$. D'ailleurs, d'après (143), cette équation est

$$-\frac{\lambda_0}{T^2} - \frac{\lambda_1}{T} + \lambda_2 = 0;$$

et elle se réduit à $\lambda = 0$, d'après la relation (142). La dissociation est donc un maximum lorsque la chaleur de formation est égale à zéro.

186. 2° $\lambda_0 < 0$; la formation du composé par les composants est endothermique aux basses températures.

Pour $T = 0$, on a

$$z = -\infty \qquad \text{et} \qquad x = 1;$$

la dissociation est complète.

Digitized by Google

Pour $T = \infty$, on a

$$z = +\infty \qquad \text{et} \qquad x = 0;$$

la combinaison est intégrale.

187. Pour discuter les formules précédentes, on a fait croître la température du zéro absolu jusqu'au delà de toute limite. En fait, ces formules ne sont applicables qu'entre les limites où se vérifient les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ainsi que l'expression admise pour les chaleurs spécifiques; on ne doit donc accepter, pour les résultats obtenus, que ceux qui se produisent entre ces limites.

Paris, 30 mai 1892.

FIN.

Digitized by Google

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE I.

PRINCIPES DE MÉCANIQUE.

I. — *Le travail des forces.*

II. — *La force vive.*

III. — *L'énergie.*

CHAPITRE II.

LES LOIS DES GAZ.

I. — *Lois de Mariotte et de Gay-Lussac.*

II. — *Loi des volumes spécifiques.*

Digitized by Google

III. — *Lois des chaleurs spécifiques.*

IV. — *Lois des mélanges gazeux.*

CHAPITRE III.

THERMODYNAMIQUE DES GAZ PARFAITS.

CHAPITRE IV.

LES PRINCIPES GÉNÉRAUX DE LA THERMODYNAMIQUE.

I. — *Les phénomènes thermiques.*

Digitized by Google

II. — *Principe de l'équivalence.*

III. — *Principe de Carnot-Clausius.*

CHAPITRE V.

L'ÉQUATION CARACTÉRISTIQUE DES FLUIDES.

I. — *Expériences d'Andrews.*

II. — *Équations de Van der Waals et de Clausius.*

CHAPITRE VI.

CONSÉQUENCES DES PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE.

I. — *Transformations réversibles des systèmes à deux variables.*

II. — *Transformations sans changement d'état.*

Digitized by Google

CHAPITRE VII.

LA CHALEUR CONSIDÉRÉE COMME UN MODE DE MOUVEMENT.

Digitized by Google

CHAPITRE VIII.

PRINCIPES DE THERMOCHIMIE.

CHAPITRE IX.

LA DISSOCIATION.

I. — *Faits d'expérience.*

II. — *Théorie de Gibbs.*

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

18875 Paris. — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augustins, 55.

Digitized by Google

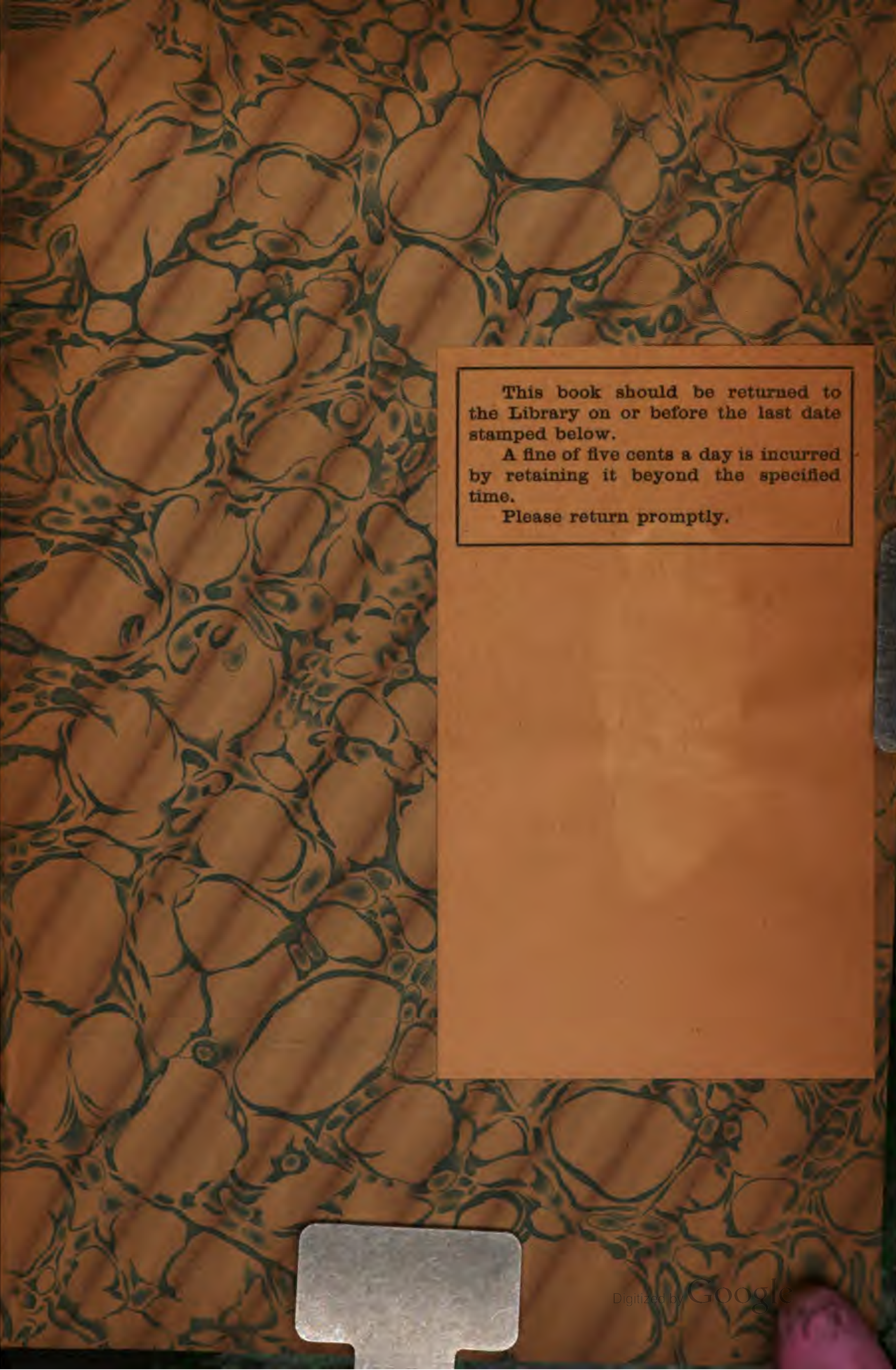
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



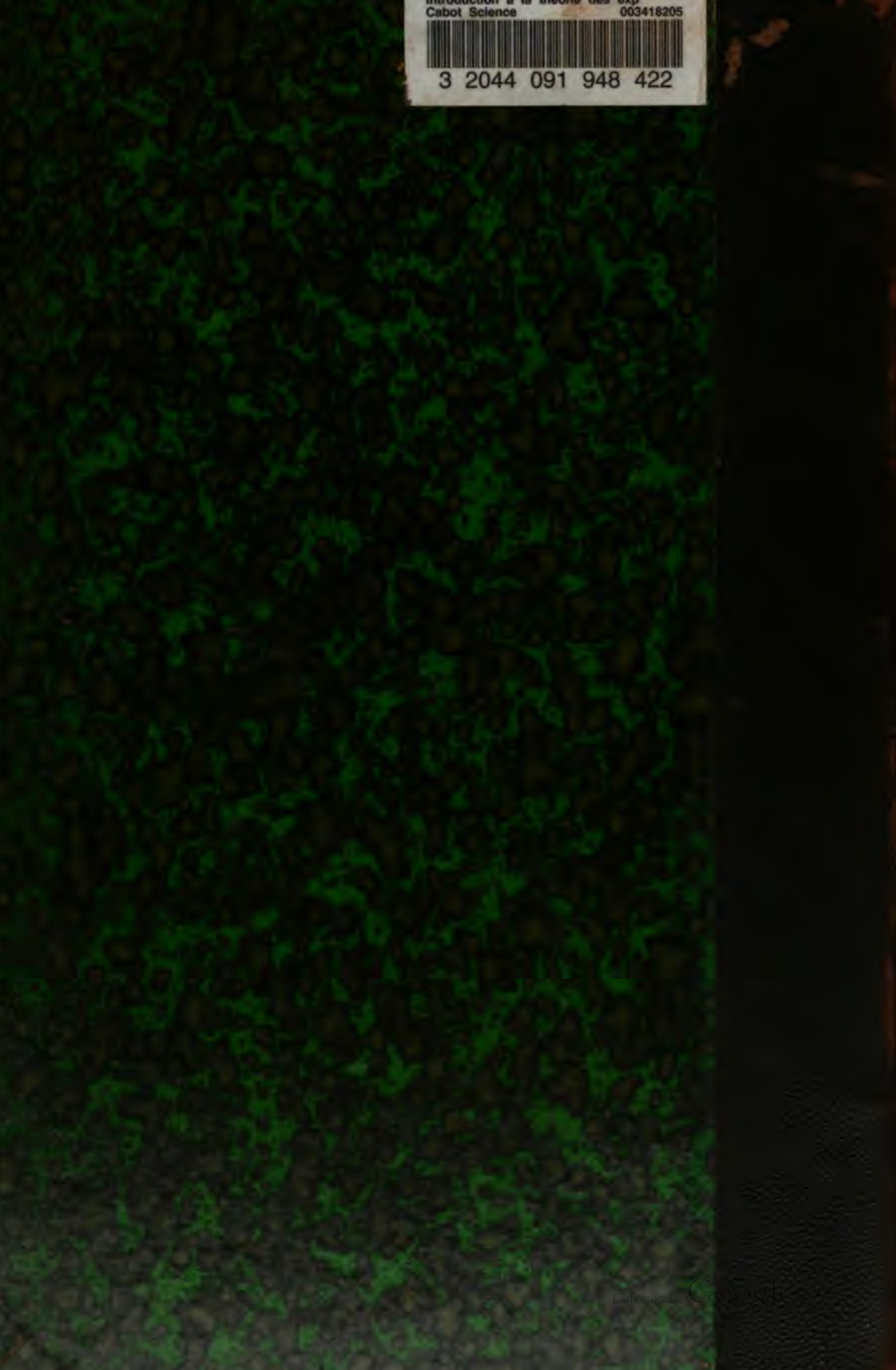
Digitized by Google


This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

Digitized by Google


Introduction à la théorie des exp
Cabot Science 003418205
3 2044 091 948 422
Digitized by Google